

Trabajo Fin de Máster

Desarrollo y caracterización de materiales
basados en óxidos de circonio y calcio
recubiertos con cerámicas bioactivas para
implantes dentales

Development and characterization of materials
based on zirconium and calcium oxides coated
with bioactive ceramics for dental implants

Autor/es

Silvia Briz García

Director/es

José Ignacio Peña Torre

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Máster en Ingeniería Biomédica

2020-2021

Índice

1. Resumen.....	1
2. Introducción	2
2.1. Antecedentes al material utilizado en el proyecto en implantología dental	2
2.2. Cerámicas eutécticas utilizadas en el proyecto	4
2.2.1. Sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$	5
2.2.2. Sistema W-TCP	6
3. Definición y objetivo del proyecto	8
4. Materiales y técnicas de preparación	9
4.1. Materiales	9
4.2. Preparación de las muestras $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ en composición eutéctica para su caracterización	9
4.2.1. Esquema	9
4.2.2. Preparación del material	10
4.2.3. Compactación isostática en frío	11
4.2.4. Sinterizado.....	11
4.2.5. Fusión zonal láser (LFZ)	12
4.2.6. Corte y preparación de las muestras.....	13
4.3. Mecanizado superficial de los cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ para su posterior recubrimiento. 13	
4.4. Preparación de las pastillas cerámicas de W, TCP, HA y W-TCP	15
4.4.1. Preparación de los polvos	15
4.4.2. Prensado uniaxial	15
4.4.3. Sinterizado.....	16
4.4.4. Fusión superficial por láser	16
4.4.5. Desvitrificación	17
4.4.6. Mecanizado láser	18
4.4.7. Inmersión en SFA.....	18
4.5. Preparación de la disolución de W-TCP para “dip-coating”	19
4.5.1. Esquema de todo el procedimiento	19
4.5.2. Preparación de los polvos de W-TCP.....	19
4.5.3. Preparación de la disolución W-TCP	19
4.5.4. Inmersión de los precursores $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ en la disolución W-TCP	19
4.5.5. Sinterizado.....	20
4.5.6. Fusión Zonal Láser	21
4.5.7. Preparación de las muestras para SEM y SFA	22

5.	Resultados y discusión	23
5.1.	Cilindros cerámicos de ZrO_2 -CaO	23
5.1.1.	Estudio de la microestructura	23
5.1.2.	Resistencia a flexión	25
5.1.3.	Efecto de la velocidad de crecimiento con la distancia entre fases.....	28
5.1.4.	Módulo elástico.....	30
5.1.5.	Dureza	31
5.1.6.	Tenacidad	32
5.2.	Pastillas de cerámicas de W, W-TCP, TCP y HA.....	32
5.2.1.	Análisis de la topografía superficial de las pastillas cerámicas	32
5.2.2.	Análisis microestructural de las pastillas de W-TCP después de inmersión en SFA	34
5.2.3.	Ensayos en cultivos con bacterias	38
5.3.	Cilindros cerámicos de ZrO_2 -CaO recubiertos de W-TCP	39
5.3.1.	Análisis de la topografía superficial de los cilindros de ZrO_2 -CaO mecanizados.	39
5.3.2.	Recubrimiento del cilindro eutéctico con W-TCP	40
5.3.3.	Estudio de la microestructura de muestras de ZrO_2 -CaO recubiertas de W-TCP antes de inmersión en SFA.....	41
5.3.4.	Estudio de la microestructura de muestras de ZrO_2 -CaO recubiertas de W-TCP después de inmersión en SFA	44
6.	Conclusiones.....	47
7.	Líneas de investigación futuras	48
	ANEXOS	49
A.	ANEXO . Cálculo de cantidades del compuesto de partida de ZrO_2 -CaO.....	49
B.	ANEXO . Compactación	50
B.1.	Compactación isostática en frío.....	50
B.2.	Compactación uniaxial	52
C.	ANEXO . Fusión zonal por láser	53
D.	ANEXO . Corte y preparación de muestras para su caracterización	56
E.	ANEXO . Mecanizado láser	57
E.1.	Rendimiento del láser utilizado en el mecanizado	58
F.	ANEXO. Fusión superficial por láser	60
G.	ANEXO. Preparación del suero fisiológico artificial (SFA)	62
H.	ANEXO. Preparación de la disolución W-TCP	63
I.	ANEXO. Microscopía electrónica de barrido.....	64
J.	ANEXO. Ensayos de flexión por 3 puntos	65
K.	ANEXO. Ensayos de dureza y tenacidad	67

L.	ANEXO . Análisis de la topografía superficial con el Microscopio Confocal.....	72
M.	Cultivos bacterianos	73
N.	ANEXO. Caracterización de dientes humanos.....	74
	Bibliografía	78
	Lista de figuras	83
	Lista de tablas.....	86

1. Resumen

Hasta la fecha los implantes de titanio han sido los más utilizados en odontología. Pero recientemente ha surgido la necesidad de sustituirlos por otros materiales, debido a los problemas de hipersensibilidad que pueden generar tras su implantación. Por ello, se han introducido en el mundo de la implantología dental los materiales cerámicos, ya no solo como recubrimiento sino también como el material del que está fabricado el núcleo del implante.

En este trabajo se propone como material cerámico la circona estabilizada con óxido de calcio ($\text{ZrO}_2\text{-CaO}$) en composición eutéctica, debido a que la circona cúbica evita la problemática de la degradación a baja temperatura de las cerámicas de circona estabilizada con itria. Dado que el $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ es un material inerte se ha funcionalizado con un recubrimiento biocerámico también de composición eutéctica compuesto de wollastonita y fosfato tricálcico (W-TCP).

Para obtener muestras cilíndricas de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ con estructura controlada y densa, se utiliza la técnica de solidificación direccional por láser. Estas muestras se caracterizan tanto microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X, como mecánicamente mediante ensayos de dureza Vickers y de flexión por tres puntos.

Antes de realizar los recubrimientos, se estudia la bioactividad del recubrimiento por inmersión de las muestras en suero fisiológico artificial (SFA). Para ello se han utilizado muestras cerámicas con forma de pastilla del eutéctico W-TCP tratadas superficialmente con láser y con diferentes mecanizados superficiales. Además, se han utilizado junto con este material, pastillas cerámicas de otros materiales como la hidroxiapatita, wollastonita y el fosfato tricálcico para analizar la actividad bacteriana.

Para obtener el material compuesto ($\text{ZrO}_2\text{-CaO} + \text{W-TCP}$), se mecanizan los cilindros cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ para mejorar la adhesión del recubrimiento y se recubren por “dip-coating”. La fusión del recubrimiento sobre el núcleo cerámico se ha realizado con la técnica de solidificación direccional por láser. Finalmente, con las muestras obtenidas se analiza la bioactividad por inmersión en SFA.

2. Introducción

2.1. Antecedentes al material utilizado en el proyecto en implantología dental

En la antigüedad, la pérdida de dientes suponía una incapacidad para morder eficazmente los alimentos y por ello, una amenaza contra la supervivencia. Por ello se intentaba reemplazar los dientes perdidos con dientes de animales, de donantes u otros materiales como el oro. En la actualidad, la pérdida de piezas dentales es más un asunto de calidad de vida y estética, por ello se han seguido buscando métodos para reemplazar los dientes perdidos. Los objetivos sobre la investigación de los biomateriales para los implantes han sido, la estabilidad del implante mediante cascadas naturales de osteointegración, la integración de los tejidos blandos periimplantarios y la reducción de periimplantitis debida a la creación de biofilms bacterianos [1], [2].

Brånemark en 1908 descubrió que al implantar bloques de titanio en fémures de conejo estos se unían al hueso sin poder quitarlos[1], [3]. Desde entonces el material para la fabricación de los implantes dentales ha sido el titanio o alguna aleación de titanio como la conocida aleación Ti-6Al-4V, debido a su alta biocompatibilidad, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [2].

El éxito a largo plazo de los implantes depende de la osteointegración inicial, que va a depender tanto del volumen y la calidad del hueso, como del diseño del implante y los tratamientos superficiales que presente. La superficie de titanio suele ser lisa, aunque este mecanizada, por ello se han hecho modificaciones en las superficies de los implantes de titanio para mejorar la respuesta biológica de los tejidos vivos circundantes. Entre estas técnicas se encuentran arenado, el grabado ácido, la anodización, la pulverización de plasma y la radiación láser. Números autores han desarrollado estudios con los que avalar que estos tratamientos modifican la topografía de los implantes, pudiendo conseguir macrorrugosidades (arenado), microrrugosidades (grabado ácido y anodizado), combinaciones de las anteriores formando geometrías topográficas complejas (granallado combinado con tratamiento ácido después), superficies micro-nanoestructuradas (arenado, grabado en ácido y oxidación anódica), demostrando que la combinación de rugosidades mejoran la adhesión y diferenciación celular y el crecimiento óseo en comparación con estructuras más simples, dado que recrean mejor la topografía del hueso real [4]–[7].

Para mejorar la osteointegración de los implantes de titanio se introdujeron en el mundo de la odontología los recubrimientos cerámicos bioactivos, como los fosfatos de calcio o inertes como óxidos de zinc y de aluminio. Entre los materiales de revestimiento de fosfato de calcio más populares se encuentran la hidroxiapatita densa y la fluorapatita proyectadas térmicamente con plasma[8]. Algunos autores han revelado que la superficie recubierta con hidroxiapatita tenía más tasa de éxito a los 5 años de implantación que los implantes de titanio [9], [10]. Debido a la dificultad de producir un recubrimiento por proyección térmica por las altas temperaturas que se generan y a que los recubrimientos de hidroxiapatita por esta técnica inducen tensiones en la interfaz liberando partículas y generando respuestas nocivas, se han realizado recubrimientos de apatita carbonatada, que mejoran significativamente el contacto directo con el hueso en comparación con los implantes desnudos [11].

Otros autores han funcionalizado la superficie del implante de titanio con recubrimientos de cobre, para disminuir la supervivencia de las bacterias adheridas al implante, impidiendo la formación de biofilms y así la probabilidad de infecciones que puedan debilitar la unión del implante con el hueso lo cual disminuiría su estabilidad [12].

Debido a que ciertos aleantes pueden modificar las propiedades mecánicas y resistencia al desgaste del titanio, se le han añadido elementos estabilizadores de las fases alfa y beta. Las microestructuras alfa tienen muy buena resistencia a la corrosión, pero menor resistencia mecánica que la beta. Las combinaciones alfa-beta y beta tienen menor resistencia a la corrosión y mayor conformabilidad. Por ello se han añadido al titanio estabilizadores neutros como el circonio que reduce el módulo elástico aproximándolo al del hueso, evitando así el apantallamiento mecánico y el aflojamiento del implante. Asimismo se ha comprobado que este material es muy resistente a la corrosión y a la vez tiene mejores propiedades mecánicas que el titanio puro, pero con la misma biocompatibilidad [13].

Aunque los implantes de titanio siguen siendo en la actualidad de los más utilizados en implantología, existen numerosos estudios que analizan los posibles efectos de hipersensibilidad y alergias después de su implantación, debido a que el titanio tiene afinidad por las proteínas de la membrana celular, además de activar los macrófagos y los linfocitos T. De los resultados de estos estudios se concluye que debido al Ph y a la fricción mecánica, estos implantes pueden desprender iones que inflaman los tejidos circundantes y producen reacciones como los eccemas [14]–[16].

Para evitar estos problemas se han introducido en el mundo de la implantología dental los materiales cerámicos, ya no solo como recubrimiento sino también como material del núcleo del implante. El material cerámico alternativo al titanio en la fabricación de implantes dentales ha sido la cerámica bioinerte denominada circona (ZrO_2). Esto se debe a su buena estabilidad química, alta resistencia y elasticidad, alta tenacidad y buena apariencia estética, similar al color del diente real. A parte de estas características, se ha comprobado que tiene propiedades de osteointegración similares al titanio cuando se modifican superficialmente con grabado al ácido [17]. También se ha podido observar que tras ser implantando en tibias de conejos en la superficie en contacto con el implante se formaba hueso trabecular, había actividad de osteoclastos y no se observaron ni tejidos fibrosos, espacios ni inflamaciones [18].

La circona presenta varias formas alomórficas, es decir diferentes estructuras cristalográficas dependiendo de la temperatura. A temperatura ambiente la circona adopta la fase monoclinica la cual es estable hasta $1170^{\circ}C$. Por encima de esta temperatura se produce un cambio a fase tetragonal con una disminución de volumen del 5%. A partir de $2370^{\circ}C$ comienza la transformación a la fase cúbica. En la fabricación de componentes de circona, durante la transformación de tetragonal a monoclinica, el aumento de volumen sin difusión atómica (transformación martensítica) genera tensiones internas que hacen que la circona sea inestable a temperatura ambiente [18]. Para evitar la transformación se generan defectos en la circona en forma de vacantes de oxígeno añadiendo determinados óxidos estabilizadores, que incluyen cationes di o trivalentes en sustitución del circonio, siendo los más comunes óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de itrio (Y_2O_3) y óxido de cerio (CeO_2). También el óxido de escandio es un buen estabilizador, pero no suele utilizarse debido a su escasez y elevado precio. Dependiendo del porcentaje en peso de estos óxidos se pueden obtener varios tipos de materiales: circona totalmente estabilizada (FSZ), circona parcialmente estabilizada (PSZ), circona tetragonal reforzada (ZTC) y circona tetragonal policristalina (TZP) [3], [8], [19], [20].

En odontología la forma más común es la de circona tetragonal policristalina estabilizada con itria (Y-TZP), por su elevado módulo de rotura y superior resistencia a la corrosión y al desgaste en comparación con otras cerámicas dentales [8]. Algunos autores han investigado la adhesión, proliferación y diferenciación de los osteoblastos en superficies de Y-TZP, con diferentes topografías. Se observa que cuando este material tiene una rugosidad superficial mayor que la

superficie solamente mecanizada, o cuando combina topografías complejas (macro-microrugosidad), la adhesión de osteoblastos y proliferación se favorece, mejorando incluso la observada en los implantes de titanio [21], [22].

Sin embargo, debido a la presencia de humedad, como la saliva de la boca a la que está expuesta un implante dental, se puede dar el cambio de fase tetragonal a monoclinica, que, aunque en un grado controlado puede beneficiar la tenacidad, descontroladamente da lugar al fenómeno de envejecimiento o degradación a baja temperatura, entre 200°C y 300°C (LTD) [8], [19]. Este efecto depende también del tamaño del grano y del contenido de aditivos. Algunos autores han investigado este fenómeno en condiciones de humedad y vapor en un rango de 70°C hasta 130°C en una cerámica 3Y-TZP (3% mol Y_2O_3), comprobando que se producía el crecimiento y nucleación de la fase tetragonal a monoclinica, produciendo una disminución de la tenacidad y de las propiedades mecánicas de estas cerámicas [23]. Aunque estas temperaturas pueden ser consideradas muy por encima de la temperatura corporal de 37 °C hay que tener en cuenta que muchas de las bebidas calientes como el té o café se suelen tomar a temperaturas por encima de los 60 °C, por encima de lo recomendado por la OMS para prevenir el cáncer de esófago, aunque no hace referencia al daño producido en los implantes de zircona.

Debido a que los implantes dentales tienen que estar expuestos diariamente a la humedad de la saliva, autores han investigado la adición de alúmina (AlO_3) a estas cerámicas de zircona. Este tipo de cerámica se denomina zircona endurecida con alúmina (ATZ) y contiene un 3% mol de itria [8]. Se ha investigado como influía en la transformación de la fase tetragonal a monoclinica en función de la adición de alúmina entre el 0 y 12 % en peso en condiciones de humedad. Se pudo comprobar que al añadir tan solo un 1,2% en peso de alúmina, se conseguían segregaciones $Y_2O_3-AlO_3$ en los bordes de grano impidiendo la transformación de fase, no detectadas en las curvas de dilatación [24]. Otros autores han investigado el efecto del contenido de AlO_3 en las propiedades mecánicas y la degradación LTD de diferentes cerámicas Y-TZP con diferentes porcentajes de Y_2O_3 . Concluyen que la presencia de AlO_3 mejoraba el comportamiento frente la degradación LTD en el tratamiento hidrotermal, alcanzando el comportamiento óptimo con un 0,25% en peso de AlO_3 , con el que se retrasaba la degradación más que cualquiera de las otras cantidades en todos los Y-TZP [25]. Debido a estos resultados, y a que en ensayos de fatiga resiste los cinco millones de ciclos de sollicitaciones, se ha estudiado la respuesta del tejido óseo de las ATZ in vivo, en comparación con implantes de titanio. Se demuestra que los implantes cerámicos de ATZ son biocompatibles y unos buenos candidatos para ser materiales para implantes dentales, pero que hacen falta más estudios dado que los resultados no concluyen que superen claramente las ventajas del uso de los implantes de titanio actuales [26], [27].

2.2. Cerámicas eutécticas utilizadas en el proyecto

Con el objeto de obtener alternativas a los implantes de titanio y mejorar las propiedades mecánicas de las cerámicas anteriormente estudiadas, en este trabajo proponemos el uso de cerámicas de composición eutéctica. Los eutécticos se caracterizan por poseer una buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica. Además, conservan las propiedades mecánicas hasta temperaturas cercanas a su punto de fusión debido a gran cantidad de interfaces y la estructura formada por fases alternadas que presentan [28].

Mediante las técnicas de fusión direccional láser, disponibles en el laboratorio, se pueden obtener eutécticos con microestructura controlada, con homogeneidad en la distribución de las fases, bien conectadas, con ausencia de porosidad y con una alta estabilidad microestructural.

Las fases pueden formarse ordenadas o desordenadas dependiendo de las entropías de fusión de las fases.

La forma en la que se ordenan las fases depende de la fracción volumétrica de la fase minoritaria. Si es mayor que 0,28 la microestructura presentará una alternancia de láminas perpendiculares al frente de crecimiento. Si por el contrario es menor que 0,28 va a presentar una distribución ordenada de fibras embebidas en una matriz del material mayoritario. Para valores entorno a esa fracción pueden aparecer ambas microestructuras simultáneamente [29].

Otros parámetros de los que depende la microestructura obtenida son la velocidad de solidificación (R) y el gradiente de temperatura en la intercara líquido-sólido (G) en el crecimiento de los eutécticos. Para que el frente de crecimiento sea estable la relación G/R deber ser mayor a la relación $\Delta T/D$, siendo ΔT el sobreenfriamiento debido a los inevitables cambios de la composición y D el coeficiente de difusión.

La ley de Hund-Jackson, desarrollada para metales y aplicable también a eutécticos cerámicos, relaciona la distancia de separación entre las fases (λ) en condiciones estacionarias y R [29], [30]:

$$R \lambda^2 = cte$$

En este proyecto el método de fusión direccional láser empleado ha sido la denominada fusión por láser con zona flotante, LFZ (Laser Floating Zone). Debido a la focalización del haz láser se consiguen elevados gradientes axiales, en torno a 105 K/m, que permiten velocidades de crecimiento altos, en el rango de los cientos de milímetros por hora, varios órdenes de magnitud superiores a otras técnicas como Bridgman o Czochralski. Con este método no es necesario el contacto con crisoles, evitando el problema de la contaminación. Otra ventaja del LFZ es que se puede conseguir un pequeñísimo volumen de material fundido, así como una alta estabilidad del frente de crecimiento [29], [30].

2.2.1. Sistema ZrO_2 -CaO

En este proyecto se ha estudiado el compuesto eutéctico del sistema circona – óxido de calcio, como material para implantes dentales. La composición eutéctica de este material binario es de 60% mol de ZrO_2 y 40% mol de CaO. En la **Figura 2.1** se muestra parte del diagrama de fases de ZrO_2 -CaO. La composición eutéctica no solo permite bajar el punto de fusión con respecto al de la circona, que es de 2550°C [28], [31] sino que también posibilita la obtención de un material con dos fases y mecánicamente más resistente.

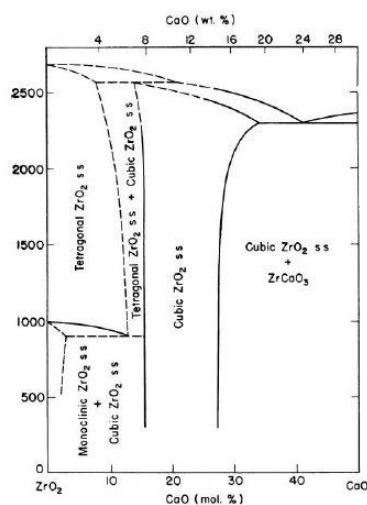


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 -CaO [31].

Mediante la solidificación direccional de este material tratado con LFZ se consigue un constituyente eutéctico formado por dos fases, tal como se deduce del diagrama de fases, circona cúbica estabilizada con calcio ($\text{ZrO}_2(\text{c})$) y circonato de calcio (CaZrO_3). Ambas fases crecen en forma de láminas alternadas lo que confieren al material de propiedades superiores que la de los monocristales o las cerámicas de la misma composición.

El compuesto $\text{ZrO}_2(\text{c})\text{-CaZrO}_3$ presenta una alta estabilidad gracias a que $\text{ZrO}_2(\text{c})$ tiene la particularidad de no tener transformación de fase, como le pasa a la tetragonal. Este sistema había sido objeto de estudio en el grupo de investigación debido a la buena conductividad iónica de fase $\text{ZrO}_2(\text{c})$, que junto con su estabilidad mecánica y térmica la hacían una buena candidata como electrolito sólido para celdas de combustible. Un estudio similar se realizó sobre el eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, en el que también se demostró la contribución de la circona a la conductividad eléctrica a alta temperatura [32]. Otros estudios realizados por el grupo describen las propiedades luminiscentes del eutéctico $\text{ZrO}_2(\text{c})\text{-CaZrO}_3$ dopado con erbio, debido a la diferencia del índice de refracción de ambas fases del eutéctico, la fase de circona dopada con erbio actúa como guía de la luz verde que emite cuando el material es irradiado con un láser infrarrojo, en un proceso denominado *up conversión* [33].

Las buenas propiedades nombradas anteriormente de alta estabilidad térmica, elevada resistencia al choque térmico, ausencia de porosidad, resistencia mecánica y una apariencia parecida al hueso, hacen que este material sea de interés en el campo de la implantología dental. Este es el primer estudio que se ha realizado hasta el momento.

2.2.2. Sistema W-TCP

Un implante dental necesita buenas propiedades mecánicas como dureza, tenacidad y resistencia mecánica como las que puede aportar el compuesto eutéctico del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Pero, por su composición, esta cerámica es bioinerte, es decir, no potencia el crecimiento de nuevo hueso alrededor del implante dificultando la osteointegración. Además, la ausencia de porosidad superficial dificulta la adhesión y proliferación de los osteoblastos. Estos dos factores harían seguramente que no hubiera un buen anclaje del hueso al implante, produciendo futuros aflojamientos y su posterior falla. La generación de una rugosidad o porosidad en la superficie podría favorecer la integración pero sería en detrimento de las propiedades mecánicas [34].

Por ello, en este proyecto se propone la funcionalización del compuesto $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ con una cerámica bioactiva. El material propuesto que actuaría como recubrimiento es un compuesto cerámico de composición eutéctica del sistema silicato de calcio (CaSiO_3 , wollastonita (W)) y fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP). El diagrama de fases del compuesto W-TCP se muestra en la **Figura 2.2**, donde se observa que la composición eutéctica está formada por 60% en peso de W y 40% en peso de TCP y cuya temperatura de fusión es aproximadamente 1402°C [35].

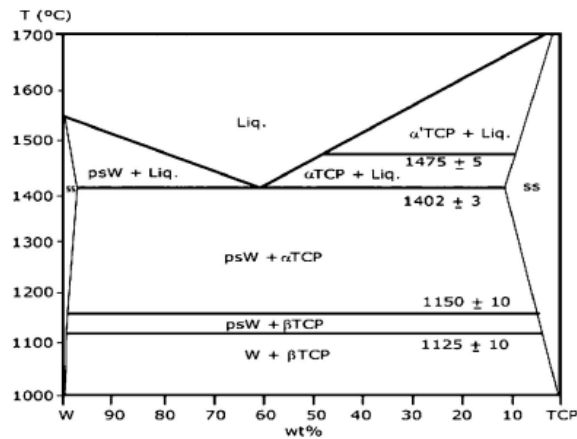


Figura 2.2. Diagrama de fases del sistema W-TCP [35].

Este sistema binario presenta dos fases, la pseudowollastonita (psw) y alfa-TCP (α -TCP). Al investigar la microestructura se ha observado que se compone de colonias casi esféricas formadas por láminas radiales alternadas de W y TCP. La particularidad de este material es que la fase de W es bioactiva y la de TCP reabsorbible, por lo que en contacto con el suero fisiológico artificial (SFA) este material reacciona. Primero produce una difusión controlada entre los protones de SFA y los iones de calcio de la W, haciendo que se transforme en una fase de sílice amorfa. Después se produce una transformación pseudomórfica de las láminas TCP en hidroxiapatita (HA) gracias a los iones de calcio e hidroxilo liberados en las reacciones anteriores. Finalmente, se obtiene por precipitación en la superficie una estructura densa de HA y una estructura porosa como la del hueso real siguiendo el esquema mostrado en la Figura 2.3 [34], [36].

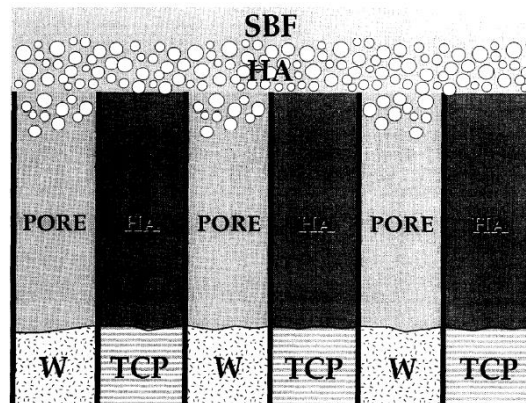


Figura 2.3. Representación esquemática de la cerámica W-TCP después de estar en contacto con SFB [34].

3. Definición y objetivo del proyecto

El presente proyecto, “Desarrollo y caracterización de materiales basados en óxidos de circonio y calcio recubiertos con cerámicas bioactivas para implantes dentales”, se ha realizado en el área de “Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica”, en el departamento de “Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos” de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal del proyecto es la fabricación de un material denso totalmente cerámico para uso como implante dental, con buenas propiedades mecánicas y que a la vez pueda formar in situ una capa de HA y una estructura de poros por la que facilitar el crecimiento y anclaje del nuevo hueso formado tras la implantación.

Para ello los objetivos específicos a realizar son:

- Fabricación de un material con buenas propiedades mecánicas dentro del sistema ZrO_2 -CaO en su composición eutéctica y su caracterización mecánica y microestructural.
- Cambios en la topografía de este material para mejorar adherencia del recubrimiento.
- Fabricación del recubrimiento bioactivo dentro del sistema W-TCP en la composición eutéctica.
- Recubrir el núcleo del implante consiguiendo una capa bioactiva, que genere hidroxiapatita (HA), tras ser expuesta a la presencia de suero fisiológico artificial, SFA.

Otro objetivo secundario en este proyecto es la fabricación de pastillas cerámicas de composición W, TCP, HA y W-TCP eutéctica, con las que se realizarán ensayos con bacterias para estudiar la formación de biofilms bacterianos en sus superficies. Nos interesa conocer el comportamiento del eutéctico de W-TCP en comparación con las habituales cerámicas de W, TCP e HA que consideraremos como testigo. Por otra parte, se estudiará la microestructura de pastillas W-TCP, tratadas con láser y mantenidas en SFA para analizar su bioactividad a través de la generación de una capa de HA en su superficie.

A continuación, se explica el contenido de la memoria de este trabajo.

En el capítulo 4 se explican los materiales utilizados y como se han obtenido todas las muestras utilizadas en este trabajo. En capítulo 5 se recogen los resultados de la caracterización microestructural y mecánica del núcleo cerámico de ZrO_2 -CaO. También se muestran los ensayos de bioactividad del material utilizado como recubrimiento (W-TCP) y el análisis de la formación de biofilms bacterianos en la superficie de las muestras de W-TCP y en las de HA, TCP Y W. Por último, se muestra la capa obtenida de recubrimiento sobre el núcleo cerámico antes y después de inmersión en SFA. En el capítulo 6 se muestran las conclusiones de este trabajo y en el 7 las líneas futuras.

El trabajo consta de varios anexos, numerados de la A a la N que a continuación se definen. El anexo A explica cómo se obtiene el eutéctico de ZrO_2 -CaO utilizando polvos de $CaCO_3$. En los anexos comprendidos entre la B y la L se explican las técnicas empleadas en la fabricación o caracterización de muestras. En el anexo N se explica cómo se ha realizado el cultivo de bacterias. Finalmente, en el anexo M se caracteriza la microestructura y la dureza de dientes humanos.

4. Materiales y técnicas de preparación

4.1. Materiales

En este proyecto se han fabricado los materiales eutécticos $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ y W-TCP, a partir de los polvos cerámicos comerciales mostrados en la **Figura 4.1**. Además, se han empleado polvos de HA y de W y TCP por separado para la fabricación de pastillas cerámicas que han sido utilizadas en los estudios de formación de biofilms.

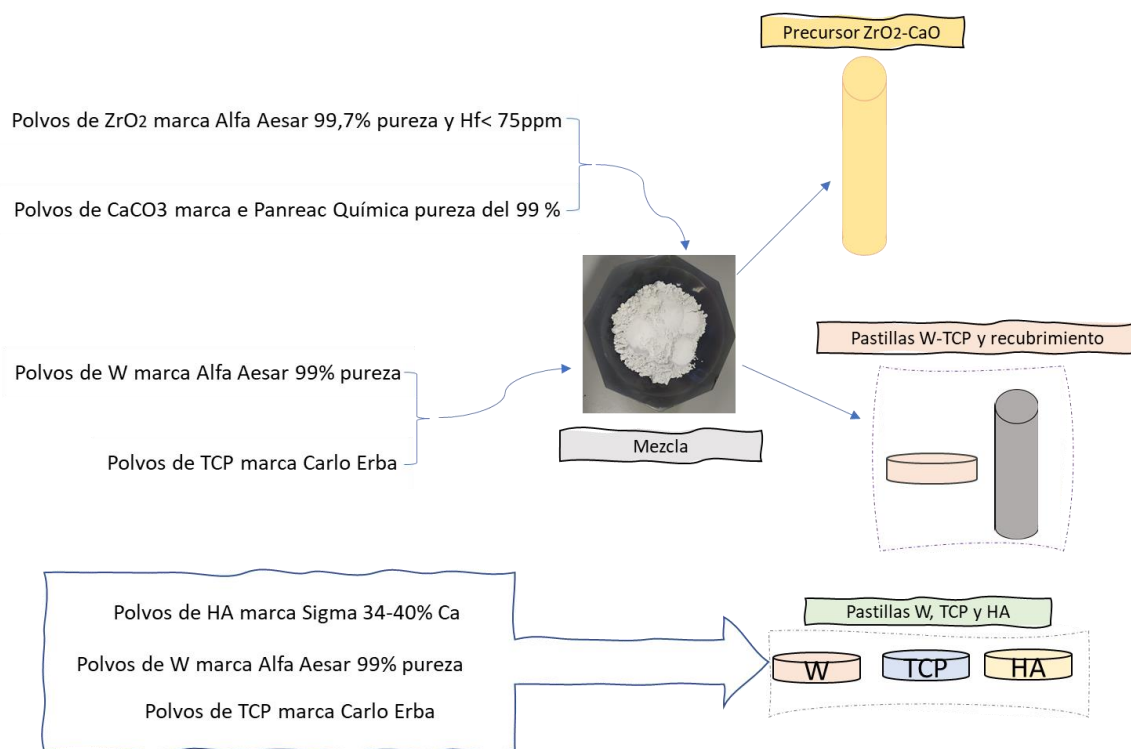


Figura 4.1. Materiales utilizados en el proyecto

4.2. Preparación de las muestras $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ en composición eutéctica para su caracterización

En este apartado se describen los procedimientos seguidos para la obtención de los cilindros cerámicos de eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

4.2.1. Esquema

A continuación, se muestra en la **Figura 4.2** el esquema del procedimiento realizado para la obtención de los cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Se puede observar que se compone de varias etapas, las cuales se describen brevemente y de forma secuencial en los siguientes apartados y más a fondo en los anexos correspondientes.

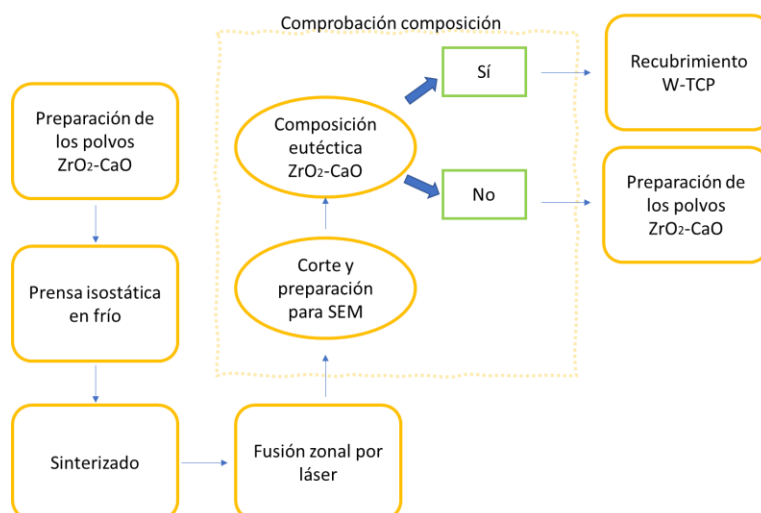


Figura 4.2. Esquema del procedimiento fabricación de los precursores de ZrO_2-CaO .

4.2.2. Preparación del material

En la [Tabla 5.1](#) se indican los porcentajes en peso de los óxidos para obtener el compuesto ZrO_2-CaO en su composición eutéctica.

componente	% peso
ZrO_2	76,723
CaO	23,280

Tabla 4.1. Cantidad en % en peso del eutéctico ZrO_2-CaO .

Como fuente de CaO se puede utilizar tanto el óxido comercial como carbonato de calcio ($CaCO_3$). Debido a que el CaO es muy higroscópico y para evitar errores en la medida del peso se decidió utilizar carbonato de calcio. En la [Tabla 4.2](#) se especifica la cantidad de cada material en polvo para obtener 15 g del eutéctico ZrO_2-CaO . En el [Anexo A](#) se especifica como se calculan las cantidades.

componente	Cantidad (g)
ZrO_2	11,508
$CaCO_3$	6,23

Tabla 4.2. Cantidad en g del eutéctico ZrO_2 y $CaCO_3$.

Siempre es conveniente calentar los óxidos para eliminar la humedad. Para ello se seca más cantidad de la que se necesita, para compensar las pérdidas de agua. En el caso del óxido de circonio se utilizó una temperatura de $1200^\circ C$, durante 12 horas, con una rampa de calentamiento como las mostrada en la [Figura 4.3](#).

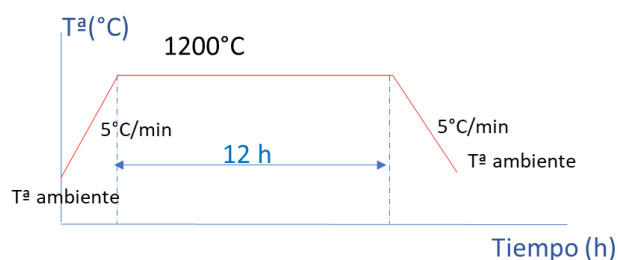


Figura 4.3. Rampa térmica para eliminar humedad de los polvos.

Una vez pesadas las cantidades de cada componente del material, se mezclan en un mortero de ágata (Figura 4.4) y se les añaden unas gotas de aglutinante (Duramax), para eliminar aglomerados, homogenizar la mezcla y facilitar la compactación en la etapa de prensado.



Figura 4.4. Mortero de ágata dónde se mezclan los polvos.

4.2.3. Compactación isostática en frío

Se ha utilizado utilizar una prensa isostática en frío (Figura 4.5) que transmite 200 MPa, para obtener un precursor con una resistencia que permita que sea manejable y una forma definida (Figura 4.6). En el Anexo B.1 se explica el procedimiento de compactación isostática detalladamente.



Figura 4.5. Prensa isostática hidráulica utilizada.



Figura 4.6. Precursores compactados.

4.2.4. Sinterizado

La sinterización es un proceso térmico por el cual se crean uniones entre partículas, aumentando la densidad y resistencia del compacto, para que puedan resistir la manipulación y esfuerzos termomecánicos durante el tratamiento posterior de fusión zonal láser.

La temperatura de sinterizado es menor a la de fusión, dado que se pretende que no funda en ningún momento conservando la forma del precursor compactado. Para este material, dado que tiene una alta temperatura de fusión (2250°C), la temperatura de sinterizado fue de 1400°C durante 12 h (Figura 4.7).

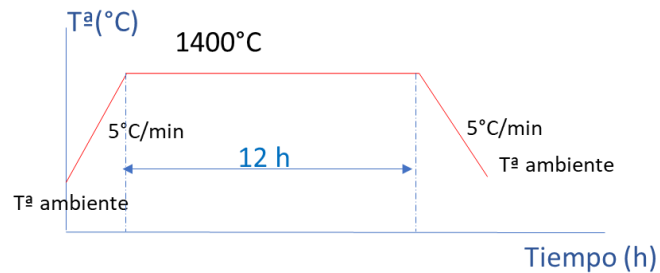


Figura 4.7. Proceso de sinterizado del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

4.2.5. Fusión zonal láser (LFZ)

Una vez sinterizados los precursores se van a fundir y solidificar direccionalmente mediante láser. La técnica de LFZ permite obtener materiales densos a partir del fundido. Esta técnica se explica en el Anexo D.

En la Figura 4.8 se muestra un cilindro cerámico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ después del crecimiento de un precursor por el método de LFZ.



Figura 4.8. Cilindro cerámico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

Dentro de la cámara de crecimiento se van a colocar en las mordazas dos barras del material. Una se posiciona en la mordaza superior y va a denominarse semilla, va a ser la de menor tamaño y es la que va a utilizarse como comienzo en el crecimiento. La otra va a ser de mayor tamaño (precursor) y se coloca en la mordaza inferior (Figura 4.9).

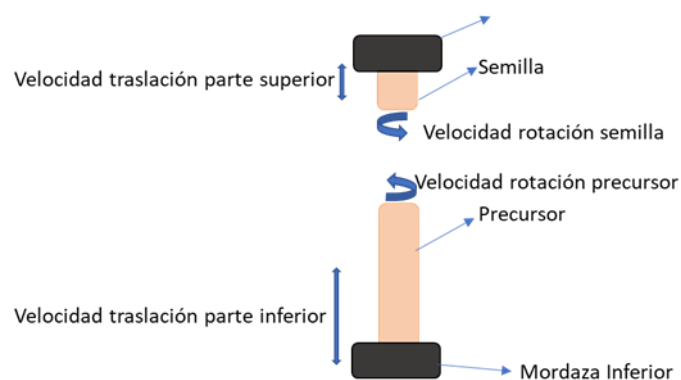


Figura 4.9. Posicionamiento del material en la cámara de crecimiento y parámetros controlables en el crecimiento.

Debido a que se puede controlar la velocidad de translación y de rotación durante el crecimiento, se han realizado diferentes crecimientos variando estas velocidades en los procedimientos de estiramiento y de crecimiento.

A continuación, en la **Tabla 4.3** se recoge un caso de crecimiento de un precursor para el estudio de la microestructura y propiedades mecánicas de dureza y tenacidad en función de la velocidad de crecimiento. Para ello el mismo precursor se creció a dos velocidades diferentes, cambiando la velocidad en el momento que se llevaba crecida la mitad del precursor.

	Estiramiento 1		Crecimiento 1		Crecimiento 2	
	Semilla	Precursor	Semilla	Precursor	Semilla	Precursor
Velocidad traslación (mm/h)	200	150	100	100	50	50
Velocidad rotación (rpm)	50	-50	25	-25	25	-25
Potencia empleada (W)	122-130		90-94		94	
Número de fuentes	4		4		3	
Movimiento traslación ejes (mm)	200		-200		-200	

Tabla 4.3. Parámetros de tratamiento LFZ precursor crecido a dos velocidades.

En la **Tabla 4.4** se exponen casos, en los que se crece el precursor para poder tener una barra larga y delgada para el ensayo de flexión por 3 puntos, aparte de la caracterización de las propiedades mecánicas y microestructura del material.

		Estiramiento 1		Estiramiento 2		Estiramiento 3		Crecimiento	
		Semilla	Precursor	Semilla	Precursor	Semilla	Precursor	Semilla	Precursor
1	Velocidad traslación (mm/h)	200	150	125	200	200	150	186,99	300
	Velocidad rotación (rpm)	50	-50	50	-50	50	-50	50	-50
	Potencia empleada (W)	140-150		107		91-94		47-50	
	Número de fuentes	4		4		3		3	
	Movimiento traslación ejes (mm)	200		-200		200		-200	
2	Velocidad traslación (mm/h)	200	150	175	300	300	175	500	500
	Velocidad rotación (rpm)	50	-50	50	-50	25	-25	0	0
	Potencia empleada (W)	163-180		94		63		56-60	
	Número de fuentes	4		4		4		4	
	Movimiento traslación ejes (mm)	200		-200		200		-200	
3	Velocidad traslación (mm/h)	200	150	150	200	200	150	186,99	300
	Velocidad rotación (rpm)	50	-50	50	-50	50	-50	50	-50
	Potencia empleada (W)	138-151		97-104		63-75		56	
	Número de fuentes	4		4		4		4	
	Movimiento traslación ejes (mm)	200		-200		200		-200	
4	Velocidad traslación (mm/h)	200	150	150	200	200	150	186,99	300
	Velocidad rotación (rpm)	50	-50	50	-50	25	-25	0	0
	Potencia empleada (W)	100-138		78		60-72		41-47	
	Número de fuentes	4		4		4		4	
	Movimiento traslación ejes (mm)	200		-200		200		-200	

Tabla 4.4. Parámetros de los diferentes tratamientos LFZ para crecer una muestra destinada a ensayos de flexión.

4.2.6. Corte y preparación de las muestras

Para poder realizar la caracterización microestructural mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y realizar ensayos de dureza, se deben cortar trozos de las muestras que se desean analizar. El corte se lleva a cabo con un disco de diamante y una cortadora Accutom-50. Después estas muestras se embuten en soportes de aluminio con resina para facilitar el proceso de desbaste y pulido de la muestra. En el **Anexo D** se explica detalladamente este proceso.

4.3. Mecanizado superficial de los cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ para su posterior recubrimiento.

Este tratamiento superficial se realizó para mejorar la adherencia del recubrimiento de W-TCP al cilindro eutéctico ya que se observó que después del sinterizado el recubrimiento de la biocerámica utilizada (W-TCP) se separaba del precursor. Es posible que la causa sea la diferencia entre los coeficientes de expansión, $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el $\text{ZrO}_2(\text{c})\text{-CaZrO}_3$ [30] y de $10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el W-TCP [37].

Para mecanizar las barras de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ se utiliza un motor con una mordaza en su extremo, dónde se coloca la muestra. El motor gira con la ayuda de un sistema de alimentación DC, con el que se controla el voltaje y la intensidad, lo que permite controlar la velocidad de giro. El motor se coloca encima de una plataforma de elevación micrométrica con el que poder ajustar

la distancia focal con más precisión que con el desplazamiento del cabezal láser. El sistema se muestra en la **Figura 4.10**, en la que se aprecia la distancia que debe tener la pieza de la referencia situada a la izquierda de la lente para estar en el foco.

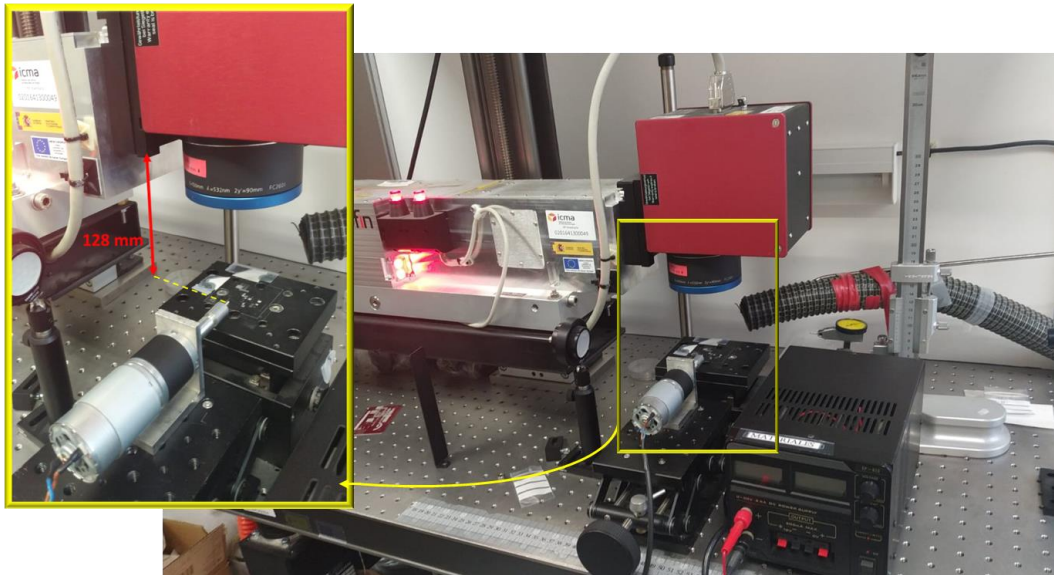


Figura 4.10. Disposición del equipo en el mecanizado superficial de los precursores.

Con el software VisualLaserMarker se configuran los parámetros del mecanizado comunes a las muestras (**Tabla 4.5**). Todos los mecanizados se han realizado con el motor a 3 V y 0,12 A.

Parámetros mecanizado láser	
Intensidad de bombeo (A)	7,5
Frecuencia de pulso (Hz)	40000
velocidad (mm/s)	30
Ancho de línea (mm)	0,1

Tabla 4.5. Parámetros empleados en el mecanizado superficial.

La Intensidad de bombeo modifica directamente la potencia del haz del láser y su valor máximo es 7,5 A. La frecuencia del pulso es el número de pulsos que se generan cada segundo y debido a este tipo de láser, también afecta al ancho de pulso y la potencia media. La velocidad es la velocidad lineal de desplazamiento. El ancho de línea es la distancia entre dos pistas consecutivas trazadas por el haz láser, si esta distancia es inferior al diámetro del haz, las dos pistas se solapan.

Finalmente se han mecanizado 4 muestras. Las especificaciones elegidas en el mecanizado de cada muestra se recogen en la **Tabla 4.6**.

Muestra	longitud (mm)	diámetro (mm)	$2\pi R$ (mm)	Mecanizado	overlap(%)
1	21,49	1,27	4	Horizontal y vertical	-
2	37,48	1,76	5,3	Horizontal	60
3	20	2	6,28	Horizontal	60
4	14,75	1,76	5,3	Horizontal	60

Tabla 4.6. Características del mecanizado de las muestras.

El equipo empleado en el mecanizado láser, el diseño de la geometría del mecanizado y el rendimiento del láser se explican detalladamente en el **Anexo E**.

4.4. Preparación de las pastillas cerámicas de W, TCP, HA y W-TCP

El estudio de la formación de biofilms bacterianos se realizó sobre pastillas cerámicas de W, TCP, HA y W-TCP en su composición eutéctica.

En la **Figura 4.11** se muestra el esquema de los procedimientos llevados a cabo para la obtención de las pastillas.

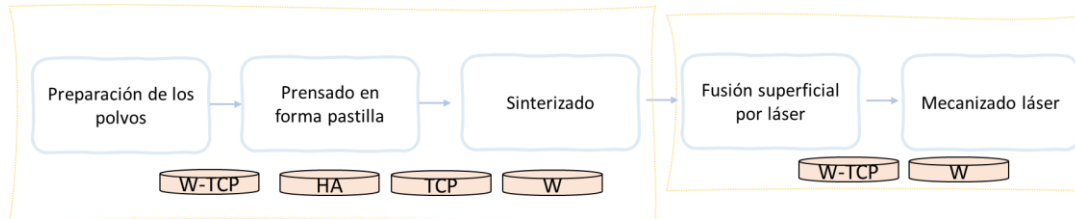


Figura 4.11. Esquema fabricación pastillas cerámicas.

4.4.1. Preparación de los polvos

Para la preparación de las pastillas, los polvos antes de ser prensados se mezclaron con aglutinante en un mortero de ágata. Para ello se añadieron poco a poco algunas gotas de PVA (alcohol de polivinilo) mientras se mezclaban con el polvo en una proporción de unas 10 gotas de PVA por cada 5 g de cerámica, hasta conseguir un polvo suelto y libre de aglomerados.

Una vez obtenida la mezcla, se dejó secar al aire durante 24 h o, para reducir el tiempo, calentando con la ayuda de una lámpara tal como se muestra en la **Figura 4.12**.



Figura 4.12. Secado de los polvos con PVA.

4.4.2. Prensado uniaxial

Para el prensado de las pastillas se ha utilizado una prensa uniaxial (**Figura 4.13**), aplicando manualmente con un sistema hidráulico una presión entre 5 y 4 bares. El proceso se detalla en el **Anexo B.2**. El grosor obtenido fue de aproximadamente 3mm y el diámetro de las pastillas obtenidas después del prensado fue de 1,25 mm.



Figura 4.13. Prensa uniaxial.

4.4.3. Sinterizado

Se utilizó una misma secuencia de sinterizado para todas las pastillas manteniéndolas durante 12h a 1200 °C, tal como se muestra en la Figura 4.3. En todos los casos se consiguió una adecuada sinterización siendo las muestras de TCP y HA las que experimentaron una mayor contracción, posiblemente debido a su menor tamaño de partícula. Las temperaturas de fusión se indican en la Tabla 4.7.

Material	Temperatura fusión °C
W-TCP	1402 [35]
W	1540[38]
TCP	1756 [39]
HA	1650 [40]

Tabla 4.7. Temperaturas de fusión de las cerámicas W-TCP, W, TCP y HA.

En la Figura 4.14 se muestran las diferentes pastillas cerámicas sinterizadas, resaltando que las de TCP y HA cambian a color azul al sinterizarse y que, aunque parten del mismo diámetro, en el proceso de sinterizado experimentan una mayor contracción.

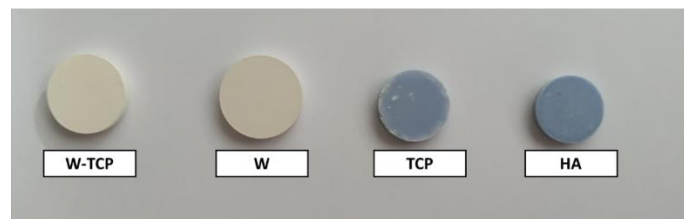


Figura 4.14. Pastillas cerámicas después del sinterizado.

4.4.4. Fusión superficial por láser

La superficie de estas pastillas se fundió con un láser sellado de CO₂ del tipo slab, disponible en el área. La intención es generar una superficie densa y homogénea sobre las que realizar los ensayos en SFA y de formación de biofilms. Antes de tratar las pastillas, hay que introducirlas en un horno como se muestra la Figura 4.15. Con este tipo de tratamientos que se realizan por una de las caras resulta imprescindible precalentar la muestras para reducir el choque térmico generado al incidir el haz láser ya que la fragilidad de la cerámica lleva la fractura de la misma. Se comprobó que realizando el tratamiento a 800°C se llegaba a impedir el agrietamiento o

rotura de las muestras. Sólo se trataron pastillas de W-TCP y de W, debido a que las pastillas de TCP y HA se delaminaban y quedaban inservibles para su uso como control en los cultivos con bacterias.

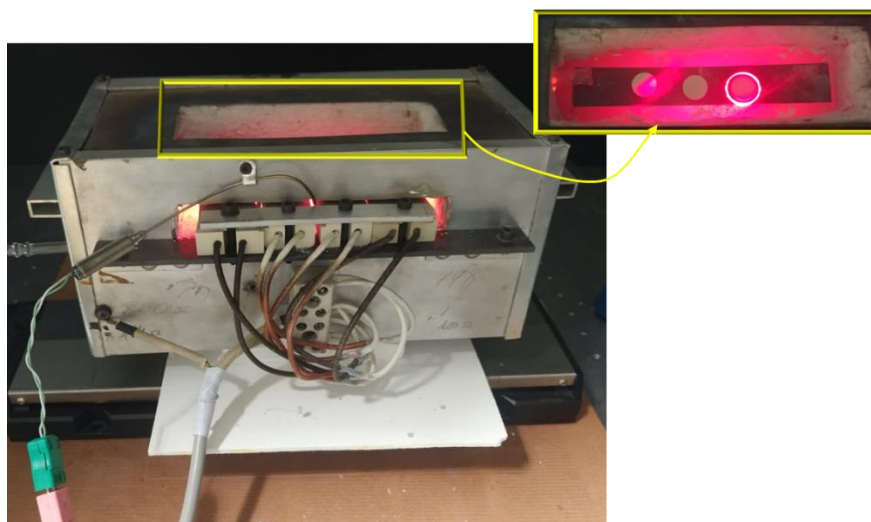


Figura 4.15. Horno para precalentamiento de las muestras.

Una vez que el horno alcanza los 800°C con las muestras en el interior se procedió al tratamiento de las pastillas. El procedimiento consiste en desplazar el haz láser por la superficie de las muestras, con unas condiciones óptimas en las que se llegue a fundir una capa superficial de la muestra sin deformarla o romperla. Los parámetros óptimos obtenidos del láser como son la distancia focal y la geometría empleada se detallan [Anexo F](#), junto con el equipo empleado y la definición de cada parámetro del láser.

La distancia focal óptima ha sido de 32 cm del cabezal láser hasta la muestra. En la [Tabla 4.8](#) se especifica para cada material tratado, los dos tratamientos láser (A o B) y sus parámetros.

		Duty Cycle (%)	Frecuencia (kHz)	Velocidad del haz (m/sec)
W-TCP	A	45	90	6,2943
	B	45	90	4,0009
W	A	50	50	4,0009
	B	50	50	2,9

Tabla 4.8. Parámetros en el tratamiento láser de pastillas para fusión superficial.

Una vez realizados los tratamientos superficiales por una cara, se realizó el mismo tratamiento por la otra cara también ya que así evitamos que después en el cultivo o en el SFA pueda deshacerse la pastilla.

4.4.5. Desvitrificación

Debido a que la apariencia de la superficie tratada de las pastillas W-TCP no es cristalina sino vítrea, se ha intentado mediante una curva de calentamiento realizar una desvitrificación y obtener así una estructura cristalina. Esto servirá para comparar la superficie vítrea con la cristalina en el cultivo de las bacterias.

Debido a que a temperaturas por encima de los 1100°C se producen grietas solo se pueden conseguir las siguientes estructuras después del tratamiento a esta temperatura:

- Fase amorfa y apatita deficiente de calcio (Ap dCa)

➤ Fase amorfa , Ap dCa y wollastonita 2M

Para este proyecto resulta más interesante la estructura compuesta por la fase amorfa y las dos cristalinas (Ap dCa y wollastonita 2M), ya que la apatita es un constituyente del hueso y la wollastonita va a mejorar las propiedades mecánicas y además es reabsorbible [41]. El proceso de desvitrificación se muestra en la **Figura 4.16**.

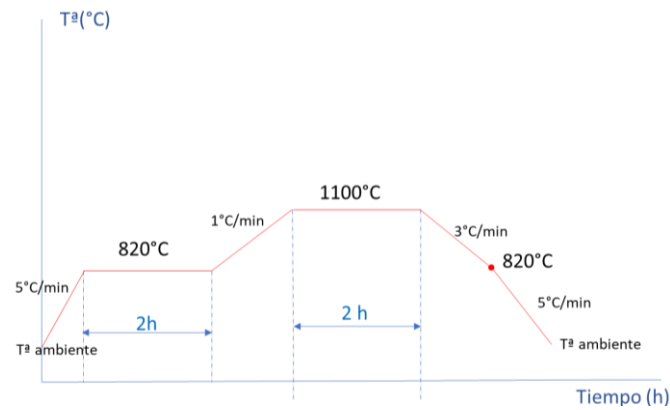


Figura 4.16. Tratamiento térmico de recristalización para W-TCP [41].

4.4.6. Mecanizado láser

Algunas de las pastillas de W-TCP tanto del tratamiento A como el B (**Tabla 4.8**), se han mecanizado superficialmente con el láser pulsado de tipo Q-switch, para ver si después de sumergirlas en SFA, la rugosidad superficial ayuda a que cuando HA precipite en la superficie se agarre mejor y no se desprenda.

Para ello se diseñó un círculo en el área de dibujo del programa VisualLaserMarker y se rellenó con líneas en sentido horizontal. En este caso no se necesita el motor, simplemente se colocó sobre una plataforma elevadora con control de micrométrico de la altura situada debajo del cabezal del sistema láser. El mecanizado se realizó con la superficie de la muestra separada 128 mm con respecto a la referencia del cabezal láser. En la **Tabla 4.9** se muestran las condiciones de mecanizado realizado en los dos tipos de pastillas de W-TCP.

Parámetros mecanizado láser	Modo 1	Modo 2
Intensidad de bombeo (A)	7,5	7,5
Frecuencia de pulso (Hz)	20000	30000
velocidad (mm/s)	15	30
Ancho de línea (mm)	0,005	0,005

Tabla 4.9. Parámetros en el mecanizado láser de pastillas W-TCP

4.4.7. Inmersión en SFA

Para estudiar la bioactividad de las pastillas de W-TCP, se ha realizado el ensayo de Kokubo durante dos semanas. La fabricación del suero fisiológico se especifica en el **Anexo G**. Las pastillas estudiadas fueron las mostradas en la **Tabla 4.9** anterior y dos muestras de W-TCP tratadas con cada uno de los tratamientos (A y B) y además desvitrificadas.

Tras dos semanas de inmersión se extrajeron del SFA y se secaron. Se cortaron cuidadosamente con sierra de diamante y se embutieron en resina epoxy. Tras ser pulidas quedaron preparadas para su observación en el SEM, con el que se analizó la formación de una capa de HA en la superficie de las pastillas.

4.5. Preparación de la disolución de W-TCP para “dip-coating”

En este apartado se describe tanto la preparación del recubrimiento en composición eutéctica de W-TCP, como el posterior procedimiento de recubrimiento de los cilindros cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ya crecidos y con la topografía deseada.

4.5.1. Esquema de todo el procedimiento

En la **Figura 4.17** se muestra el esquema completo del procedimiento que se necesita llevar a cabo para obtener el precursor recubierto y que constituirá el material de estudio en este proyecto.

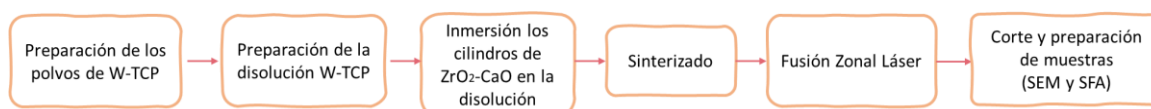


Figura 4.17. Esquema de los procedimientos a realizar para obtener el cilindro cerámico con su recubrimiento.

4.5.2. Preparación de los polvos de W-TCP

En la **Tabla 4.10** se indica la composición eutéctica en porcentaje en peso del sistema W- TCP.

Elemeto	% peso
W	60
TCP	40

Tabla 4.10. Porcentaje % en peso del eutéctico W-TCP

Los polvos cerámicos de partida se secan a 1200°C , durante 12 horas, con la rampa de calentamiento mostrada en la **Figura 4.3**.

Posteriormente se pesan los polvos de acuerdo con los % pesos indicados en la **Tabla 4.10** y se mezclarán en un mortero de ágata, como se mostraba en la **Figura 4.4**.

4.5.3. Preparación de la disolución W-TCP

Una vez que se tienen polvos de W-TCP bien mezclados, se pesa la cantidad necesaria para la preparación de la suspensión, dependiendo del volumen necesitado y porcentaje de sólidos establecido. La suspensión está compuesta por 12,5% en volumen de W-TCP y 87,5 % en volumen de etanol. Otros elementos que se añaden son el dispersante (Beycostat C213) en un 1% respecto a la masa de la mezcla, el cual se añade para disminuir la velocidad de sedimentación. También se añade PVB (butiral de polivinilo) para mejorar la unión. En la **Tabla 4.11** se especifican las cantidades de cada elemento para 10 g de W-TCP en polvo. En el **Anexo H** se detalla la fabricación de la disolución.

Elemento	Cantidad (g)
W-TCP	10
Etanol	10,5
Dispersante	0,1
PVB	3

Tabla 4.11. Cantidades de cada elemento en g para la realización de la suspensión.

4.5.4. Inmersión de los precursores $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ en la disolución W-TCP

Una vez que se tiene la disolución de W-TCP, se procede al recubrimiento de los cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ mecanizados por el método de “dip-coating”, el cual consiste en sumergir los precursores en la disolución, para obtener una capa de W-TCP. Según el número de inmersiones

se consigue controlar el grosor de la capa. Con este método, utilizando un número bajo de inmersiones, se pueden conseguir capas muy delgadas en muestras cilíndricas como las utilizadas en este trabajo.

Para llevar a cabo el método de “dip-coating” se utiliza un sistema que controla los movimientos descendentes y ascendentes de la pieza, los cuales se hacen a dos velocidades diferentes. Este sistema incorpora unas pinzas que se utilizan como mordazas y con las cuales se sujeta el cilindro que se va a recubrir (**Figura 4.18**).



Figura 4.18. Plataforma donde se colocan las muestras que van a ser sumergidas en el recubrimiento preparado.

El modo de agarrar los precursores es por sus extremos ya que estas zonas no están tratadas con láser debido que son las zonas que ocupan las mordazas en el proceso de crecimiento por LFZ. Uno de estos extremos se recubre de teflón para favorecer el agarre con la pinza.

Debajo del precursor, se coloca un recipiente en forma de tubo con la disolución de W-TCP. El precursor se hace bajar a 3 mm/s y se recubre totalmente de la disolución. Después se sube y se deja secar 5 minutos antes de la siguiente inmersión.

El número de inmersiones depende de la densidad de la disolución, del espesor de recubrimiento que se desea alcanzar y suele ser entre 10-15 veces.

4.5.5. Sinterizado

Una vez recubiertas las muestras, se sinterizan a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del eutéctico W-TCP, situada en torno a 1400°C.

Además de mecanizar la superficie de los cilindros, para conseguir que la capa de recubrimiento quede adherida y no se desprenda se han explorado diferentes rampas de sinterizado.

Inicialmente se probó un proceso de sinterizado de 900°C durante 12 h. Viendo que el recubrimiento se desprendía, incluso con la superficie del cilindro mecanizada, se utilizaron procesos de sinterizado que constaban de varias rampas y mantenimientos a diferentes temperaturas, tal como se muestra en la **Figura 4.19**.

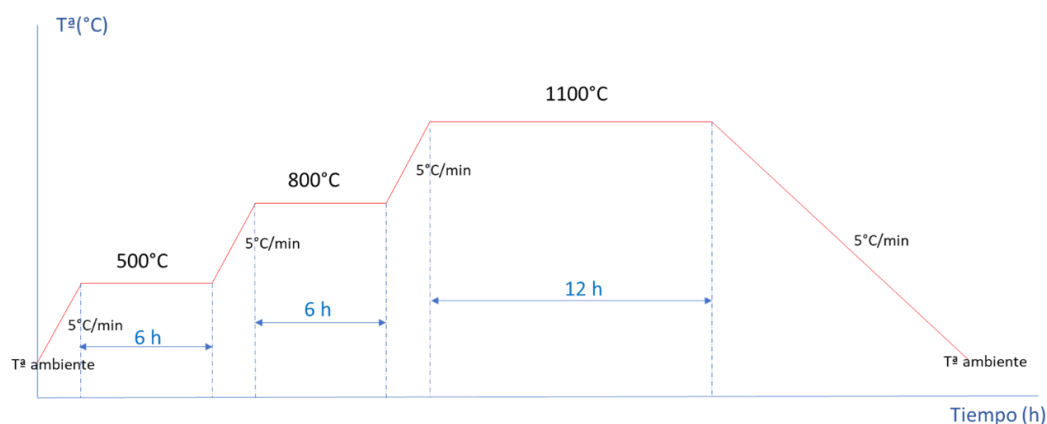


Figura 4.19. Proceso de sinterizado después de recubrimiento

Con este proceso de sinterizado y un mecanizado superficial de los precursores antes del recubrimiento se van a obtener mejores adherencias del recubrimiento.

4.5.6. Fusión Zonal Láser

Una vez sinterizados los cilindros recubiertos con la capa de W-TCP, estos son tratados con láser en el equipo de LFZ, con la intención de fundir la capa de recubrimiento y conseguir que al solidificar se cree una capa densa del eutéctico W-TCP unida al núcleo cerámico de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Para ello se necesitan potencias del láser bajas ya que el objetivo es fundir la capa de recubrimiento y no el núcleo.

Para realizar este proceso se coloca el cilindro en la mordaza del eje inferior de la cámara de crecimiento y se hace incidir el haz láser en la parte inferior del cilindro, el cual se hace descender para que la zona tratada recorra toda la longitud del cilindro recubierto.

En la **Tabla 4.12** se especifican los diferentes crecimientos que se realizan. Cuando se dan dos velocidades de translación o de rotación, significa que el mismo precursor se ha tratado a dos velocidades diferentes, realizando el cambio aproximadamente a la mitad.

		condiciones
1	Velocidad translación (mm/h)	50/ 150
	Velocidad rotación (rpm)	50
	Potencia empleada (W)	35-41/47
	Número de fuentes	3
	Moviento translación ejes (mm)	-200
2	Velocidad translación (mm/h)	50
	Velocidad rotación (rpm)	50/100
	Potencia empleada (W)	56/41-46
	Número de fuentes	3
	Moviento translación ejes (mm)	-200
3	Velocidad translación (mm/h)	50
	Velocidad rotación (rpm)	50
	Potencia empleada (W)	41-44
	Número de fuentes	3
	Moviento translación ejes (mm)	-200
4	Velocidad translación (mm/h)	50
	Velocidad rotación (rpm)	50
	Potencia empleada (W)	31-38
	Número de fuentes	3
	Moviento translación ejes (mm)	-200

Tabla 4.12. Parámetros del crecimiento por LFZ de cilindros recubiertos .

4.5.7. Preparación de las muestras para SEM y SFA

Los cilindros recubiertos y tratados con láser fueron cortados en discos para su observación en el SEM y para los ensayos en SFA. Se seleccionaron discos representativos de cada una de las condiciones estudiadas y descritas en **Tabla 4.12**. La preparación metalográfica sigue la misma secuencia que el resto de las muestras sin recubrir. Este análisis microestructural tiene por objeto analizar la capa formada, concretamente su homogeneidad, densidad y composición.

Parte de los discos se destinaron al estudio de la bioactividad del recubrimiento, mediante el ensayo llamado de Kokubo. En ese ensayo se analiza la formación de una capa de HA en la superficie del cilindro cuando está en contacto con SFA. Para ello se mantuvieron varias muestras durante 4 semanas en SFA a 37 °C. Una vez han pasado las 4 semanas, las muestras se sacaron, se dejaron secar y se prepararon para su observación en SEM.

5. Resultados y discusión

5.1. Cilindros cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

En este apartado se han expuesto los resultados obtenidos del compuesto eutéctico de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ sin recubrimiento, simplemente como núcleo del implante.

5.1.1. Estudio de la microestructura

En este apartado se muestra la caracterización microestructural de las muestras crecidas mediante la solidificación direccional por el método de LFZ. La composición de las muestras es de 60% mol de ZrO_2 y 40% mol de CaO . Al crecerlas se obtiene una estructura laminar compuesta por dos fases $\text{ZrO}_2(\text{c})$ ($\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{1,75}$ [42]) y CaZrO_3 , tal como se predice en el diagrama de fases.

Las composiciones teóricas del material eutéctico y de cada fase que lo compone en % atómico se muestran en la [Tabla 5.1](#).

%At	O	Ca	Zr
$\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ eutéctico	61,54	15,38	23,08
CaZrO_3	60	20	20
$\text{ZrO}_2(\text{c})$ ($\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{1,75}$)	63,64	9,09	27,27

Tabla 5.1. % Atómicos teóricos del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ y de las fases CaZrO_3 y $\text{ZrO}_2(\text{c})$.

El estudio de la microestructura se ha realizado mediante el SEM y análisis EDX, explicados en el [Anexo I](#). Los resultados que se obtienen en cada estudio son las imágenes de la microestructura y de zonas seleccionadas su análisis químico en % atómico. Para obtener la relación atómica se dividen los constituyentes que se obtienen en el análisis por el que se encuentra en menor cantidad, cuando ésta es cantidad no despreciable. De esta forma se pueden identificar las fases de cada zona seleccionada.

A continuación, se muestran los resultados de los estudios microestructurales correspondientes a la barra crecida a dos velocidades 50 mm/h y 100 mm/h. A las muestras obtenidas de esta barra se les ha etiquetado MC_1 y MC_2 para las velocidades de 50 mm/h y 100 mm/h respectivamente. Las condiciones de crecimiento se encuentran en la [Tabla 4.3](#).

Se han obtenido imágenes de SEM de las secciones transversales, de ambas muestras, las cuales se muestran en las [Figura 5.1](#).

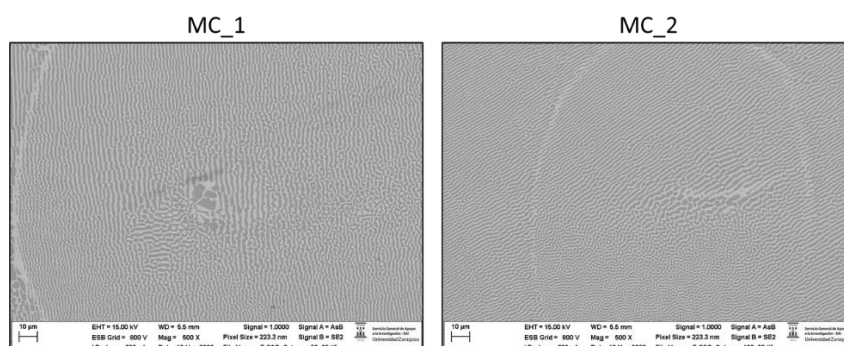


Figura 5.1. Imágenes SEM de las secciones transversales de la muestra crecida a dos velocidades.

En ambas imágenes se aprecia una estructura eutéctica, formada por fases laminares que se ordenan de forma alternada. El contraste de las fases corresponde a la diferencia de

composición, siendo la más clara la de mayor peso molecular, en este caso la circona cúbica. Si comparamos las dos imágenes tomadas con los mismos aumentos, se puede apreciar que para la de mayor velocidad el tamaño de las fases es menor. Esto también se aprecia en la sección longitudinal, donde se muestra uno de los extremos de las barras para cada velocidad (Figura 5.2).

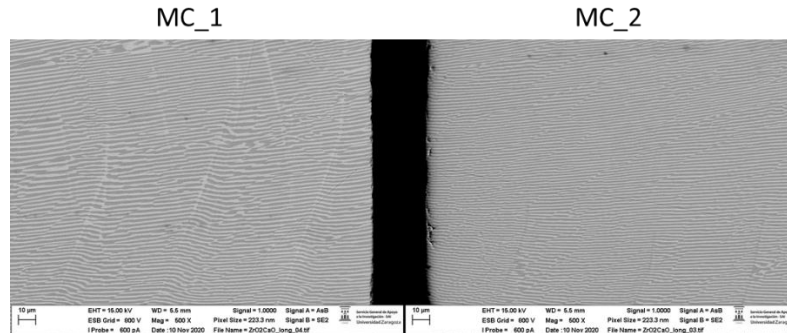


Figura 5.2. Imágenes SEM de las secciones longitudinales de la muestra crecida a dos velocidades.

Se puede ver que, en la sección longitudinal, también las fases están alternadas, pero esta vez las láminas se encuentran ordenadas, siendo la dirección de crecimiento paralela al lado mayor de la muestra. El extremo crecido a 100 mm/h (MC_2) vuelve a tener las fases más pequeñas. En la siguiente Figura 5.3 se pueden ver unas líneas que se repiten periódicamente y pertenecen al crecimiento con rotación. Midiendo sobre la imagen del SEM con el software SmartTiff se obtiene una distancia promedio de 68,22 μm , de estas líneas. Sabiendo que la velocidad de traslación en este caso es de 100 mm/h y que ambos extremos de la barra se han crecido a 25 rpm, podemos calcular la separación entre las bandas (L):

$$L \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{rev}} \right) = \frac{100 \text{ mm}}{h} * \frac{1 \text{ min}}{25 \text{ rev}} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} * \frac{1000 \mu\text{m}}{1 \text{ mm}} = 66,67 \mu\text{m} / \text{rev}$$

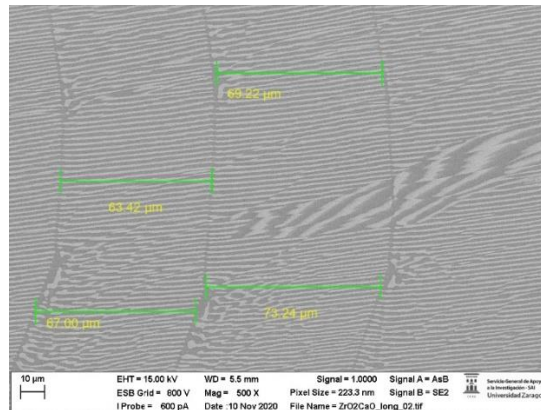


Figura 5.3. Sección longitudinal de la muestra de 100 mm/h y 50 rpm.

Al coincidir la separación entre bandas medida en la Figura 5.3 con la que se acaba de calcular, se demuestra que esta segregación en forma de bandas corresponde a la rotación de la muestra.

En las Figuras 5.4 y 5.5 se muestran las zonas estudiadas y en las Tablas 5.2 y 5.3 los % atómicos, las proporciones atómicas y las fases presentes en cada zona seleccionada, para las velocidades de 50 mm/h y 100 mm/h respectivamente.

Se puede ver que se obtienen para ambas velocidades los mismos compuestos y bastante similares a los teóricos. Debido al pequeño tamaño de ambas fases presentes en el compuesto,

se ha realizado el análisis químico en aquellas fases que presentan engrosamiento para asegurarse de que el análisis no contiene información de los alrededores.

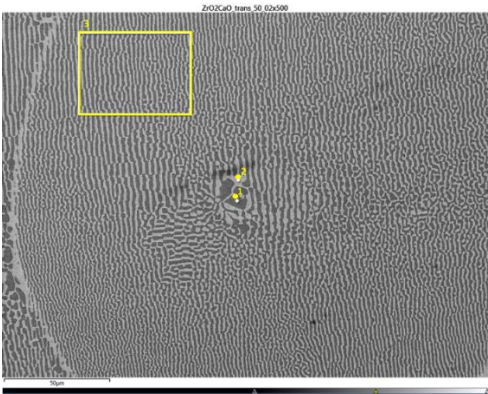


Figura 5.4. Imagen SEM con análisis de zonas a estudiar de la sección transversal de la muestra crecida a 50 mm/h.

	%at			Proporciones atómicas			Fases
	O	Ca	Zr	O	Ca	Zr	
1	57,78	21,2	21,02	2,75	1,01	1,00	CaZrO ₃
2	61,92	9,07	29	6,83	1,00	3,20	ZrO ₂ (c)
3	59,62	15,85	24,53	3,76	1,00	1,55	ZrO ₂ -CaO eutéctico

Tabla 5.2. Análisis químico de las zonas de la sección transversal marcadas de la muestra crecida a 50 mm/h.

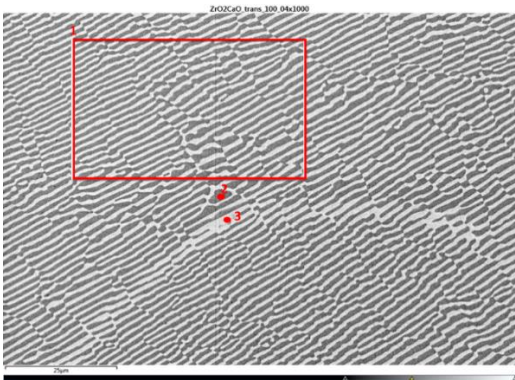


Figura 5.5. Imagen SEM con análisis de zonas a estudiar de la sección transversal de la muestra crecida a 100 mm/h.

	%at			Proporciones atómicas			Fases
	O	Ca	Zr	O	Ca	Zr	
1	59,94	15,71	24,35	3,82	1,00	1,55	ZrO ₂ -CaO eutéctico
2	58,39	20,93	20,68	2,82	1,01	1,00	CaZrO ₃
3	61,68	9,87	28,45	6,25	1,00	2,88	ZrO ₂ (c)

Tabla 5.3. Análisis químico de las zonas de la sección transversal marcadas de la muestra crecida a 100 mm/h.

5.1.2. Resistencia a flexión

Para determinar la resistencia a flexión del material cerámico estudiado como núcleo del implante, se han realizado ensayos de flexión por tres puntos en una Máquina Universal de Ensayos Instrom 5565 .

Para ello se han aplicado varios estiramientos durante el crecimiento para obtener barras más largas que permitieran el mayor número de ensayos posibles y diámetros pequeños, menores de 1 mm; para minimizar el número de defectos en la muestra (Figura 5.6). Las condiciones de crecimiento de las muestras ensayadas se han especificado anteriormente en la Tabla 4.4, con numeración de 1 a 4, por ello se ha denominado MF_ seguido de su numeración .

rotura de la muestra más rápidamente. Además, en esta muestra se puede ver que donde se engrosa la fase de CaZrO_3 , se generan grietas que hacen posible que las propiedades mecánicas se vean condicionadas.

Otra muestra crecida a la misma velocidad que estas dos anteriores, siendo la que mayor tenacidad presenta es MF_1. La primera diferencia que se aprecia en la **Figura 5.9** entre la microestructura de MF_1 y MF_3, es que MF_1 presenta una espiral debida a la rotación mucho más concéntrica que MF_3, la cual presenta una espiral no circular, presente en mayor superficie de la muestra haciendo que la microestructura cambie de dirección. Además, se puede ver un gran poro en el interior de esta muestra, que genera concentración de tensiones haciendo que la muestra resista menos al ensayo. Esta diferencia puede ser debida a que la muestra MF_3, esta crecida en peores condiciones, como desalineamientos y por ello tiene una peor microestructura y resistencia a flexión.

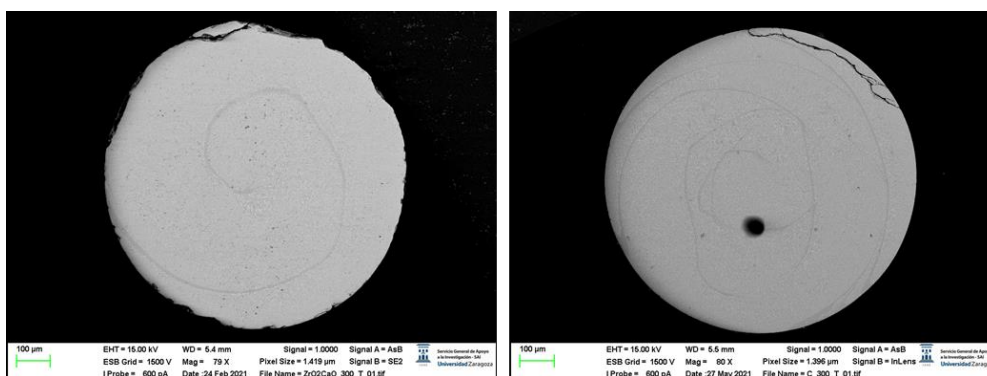


Figura 5.9. Comparación microestructura MF_1 y MF_3.

En la **Figura 5.10** se muestra una imagen SEM de la sección transversal en el centro de MF_1.

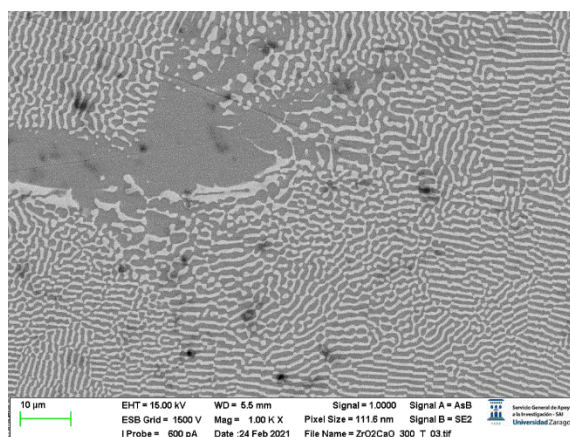


Figura 5.10. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_1.

Se puede ver una zona en el centro de la muestra que corresponde a la fase CaZrO_3 y forma una espiral debida a la rotación en toda la zona transversal. Lejos de esta zona central, se pueden ver las dos fases alternadas con la forma característica de este eutéctico.

MF_2 es la muestra crecida a mayor velocidad y también la muestra con resistencia a flexión más baja. En la **Figura 5.11** se muestra la imagen SEM de la microestructura de la muestra MF_2.

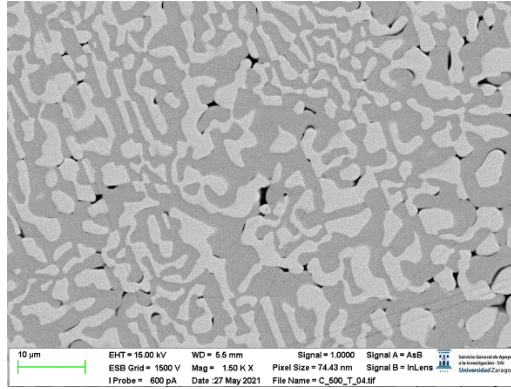


Figura 5.11. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_2.

Tras analizar la microestructura de MF_2 se pueden ver numerosas zonas de color negro, que corresponden a poros o grietas que posiblemente perjudiquen las propiedades mecánicas de esta muestra. Estas imperfecciones en la muestra se pueden deber a la gran velocidad de crecimiento en una muestra que no es lo suficientemente delgada para que no sucedan.

5.1.3. Efecto de la velocidad de crecimiento con la distancia entre fases

La teoría de crecimiento eutéctico en condiciones estacionarias permite obtener una relación entre la velocidad de crecimiento (R) y la distancia entre interfases (λ), llamada ley de Hund Jackson [43]:

$$R \lambda^2 = cte$$

Para obtener una gráfica en la que se pueda ver representado el efecto de la velocidad de crecimiento y el espaciado entre fases, se ha despejado de la expresión anterior λ :

$$\lambda^2 = \frac{cte}{R} \rightarrow \lambda = \frac{\sqrt{cte}}{\sqrt{R}} = cte' * R^{-1/2}$$

Dónde la pendiente de la recta es cte' y $R^{-1/2}$ la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad en el crecimiento direccional.

Para obtener el espaciado entre fases, se ha medido la distancia desde el borde dónde empieza una fase hasta el siguiente borde dónde empieza la misma fase, cogiendo 10 espaciados (Figura 5.12).

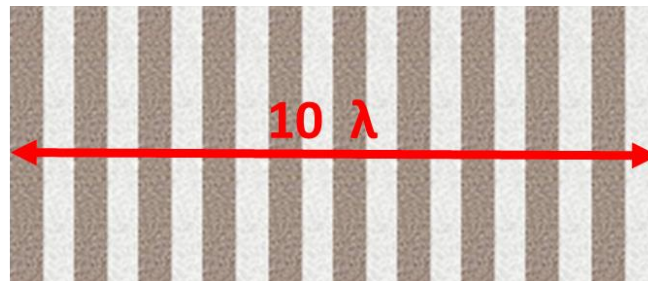


Figura 5.12. Forma de medir el espaciado entre fases.

Se han cogido 10 espaciados entre fases, para minimizar los errores de medida ya que no todos los espaciados miden igual. Las medidas se han realizado Gwyddion. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos de λ media para cada muestra.

	R(mm/h)	Rotación (rpm)	λ (μm)
MC_1	50	25	2,37
MC_2	100	25	1,8875
MF_1	300	50	1,215
MF_2	500	0	1,5275
MF_3	300	50	1,175
MF_4	300	0	2,21

Tabla 5.5. Distancia entre interfases medias (λ) en μm para cada muestra.

Como se puede ver, las muestras crecidas a la misma velocidad, pero con o sin rotación cambian bastante la distancia entre fases, siendo menor en las que hay rotación. La muestra crecida a mayor velocidad, como no tiene rotación tiene mayor distancia entre fases. Por ello, para representar la distancia entre fases frente a la velocidad, se han utilizado las muestras de velocidad de 50 mm/h, 100 mm/h y la media entre las muestras de 300 mm/h con rotación (1,195 μm). Para obtener la pendiente de la recta, se debe representar λ (μm) frente a $R^{-1/2}$ ($\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}^{-1/2}$) en una gráfica (Figura 5.13).

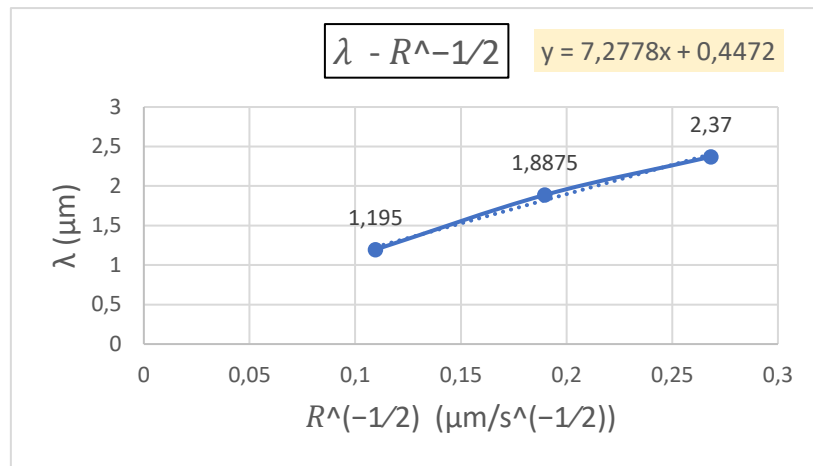


Figura 5.13. Gráfica de λ (μm) frente a $R^{-1/2}$ ($\mu\text{m/s}^{-1/2}$).

La pendiente de la recta es de $7,2778 \mu\text{m}^{3/2} * \text{s}^{-1/2}$ como se muestra en la gráfica. Para obtener la constante, hay que recordar que la pendiente de la recta es la raíz de la constante, con lo que la constante es de $52,96 \mu\text{m}^3 * \text{s}^{-1}$. Este valor obtenido en este trabajo difiere del reportado por otros autores en literatura, siendo de $450 \mu\text{m}^3 * \text{s}^{-1}$. Esta diferencia puede ser debida a que se ha realizado otra técnica de crecimiento del material, o bien porque el dato que se obtuvo en literatura es erróneo ya que su valor es bastante elevado [44].

En literatura también se han estudiado los valores de la constante de otros eutécticos como el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, obteniendo una constante de $10 \mu\text{m}^3 * \text{s}^{-1}$ [44] y como el $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ el cual tiene una constante de $50 \mu\text{m}^3 * \text{s}^{-1}$ [42]. En la Figura 5.14 se muestra la gráfica de λ (μm) frente a $R^{-1/2}$ ($\frac{\text{m}}{\text{s}}^{-1/2}$) obtenida de literatura [44].

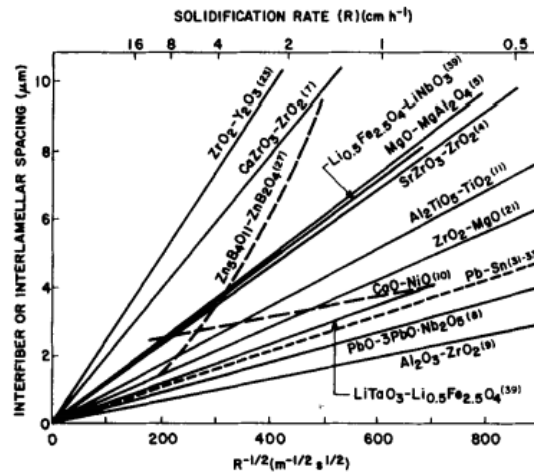


Figura 5.14. Variación del espaciado interlamelar de varios óxidos eutécticos solidificados direccionalmente [44].

Cuando el valor de la constante es alto, un aumento de velocidad puede disminuir de forma significativa el espaciado entre fases. Este hecho puede ser una ventaja cuando se buscan tamaños de fase pequeños que según la ley de Hall-Petch mejoraría la resistencia mecánica del compuesto. Sin embargo, cuando el espaciado entre fases es muy sensible a la velocidad de solidificación, pequeñas variaciones de esta se ven reflejadas en falta de homogeneidad en la microestructura y, por ende, en las propiedades mecánicas.

En este caso, en el que el valor de C es bajo los espaciados son pequeños incluso a bajas velocidades y poco sensibles a las variaciones de velocidad, por lo que no es de esperar que la resistencia mecánica tenga una fuerte dependencia de la velocidad de crecimiento, excepto a velocidades de crecimiento en las cuales se formen defectos tales como poros o microgrietas.

5.1.4. Módulo elástico

En este apartado se ha calculado el Módulo elástico (E) del eutéctico $ZrO_2(c)$ - $CaZrO_3$. El módulo elástico se ha calculado mediante la regla de las mezclas, que simplemente consiste en ponderar los módulos elásticos de cada fase por su fracción volumétrica. Se trata de una aproximación, pero es útil para tener una estimación de la rigidez del material. Una determinación más precisa se puede hacer con la técnica de nanoindentación.

El compuesto está formado por 41% en volumen de $ZrO_2(c)$ y 59 % en volumen de $CaZrO_3$ [42].

El módulo elástico de $ZrO_2(c)$ se encuentra entre 215,8 y 226,1 GPa [45], por lo que se ha utilizado el promedio de ambos que es aproximadamente 221 GPa. El módulo elástico de $CaZrO_3$ es de 230 GPa [46].

Mediante la siguiente expresión se ha obtenido el módulo elástico de este compuesto:

$$E_{ZrO_2(c)-CaZrO_3} = 0,41 * 221 + 0,59 * 230 = 226,31 \text{ GPa}$$

Este valor es inferior al de otros eutécticos como Al_2O_3 -YSZ y Al_2O_3 -YAG, que poseen módulos de elasticidad teóricos de 370 y 340 GPa respectivamente. Aun siendo elevado, resulta más adecuado que los anteriores frente al apantallamiento mecánico, al estar más próximo al del hueso. El módulo elástico obtenido para este material es bastante superior al del hueso cortical presente en el maxilar, que está comprendido entre 15 y 20 GPa [47]. Sin embargo, el módulo elástico de la hidroxiapatita se encuentra entre 40 y 100 GPa, que presenta un valor intermedio entre el compuesto estudiado y el hueso cortical del maxilar [48]. Por lo que, si se consigue

obtener un recubrimiento bioactivo que genere una capa de hidroxiapatita in situ, se lograría un material más compatible comparado con los otros eutécticos.

5.1.5. Dureza

Debido a que las cerámicas son materiales frágiles, para estudiar la dureza se necesitan métodos en los que se pueda aplicar baja carga. Por ello se ha utilizado la microindentación y cargas de entre 0,5 y 1 kg.

Se han realizado ensayos de microdureza Vickers, en los que con un microdurómetro se aplica carga sobre la muestra, dejando la huella del indentador sobre ella como se muestra en la **Figura 5.15**. Sobre esta huella, para obtener la dureza se necesita medir la longitud de las diagonales (L_1 y L_2) de la huella y calcular la diagonal promedio. En el **Anexo K** se muestran los detalles de los ensayos de dureza Vickers y como se calculan.

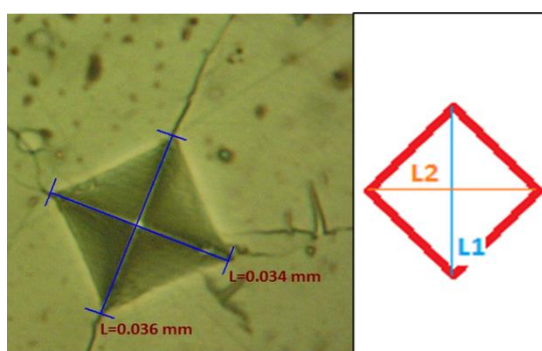


Figura 5.15. imagen de la huella del indentador y las mediciones necesarias para obtener la dureza.

En la **Tabla 5.6** se indican los resultados de dureza Vickers promedio para las muestras estudiadas.

Muestra	Velocidad (mm/h)	rotación (rpm)	Carga N	HV (MPa)
MC_1	50	25	4,5	7304,299 ± 113,8
MC_2	100	25	4,5	7455,659 ± 115
MF_1	300	50	9,8	6927,41 ± 64,25
MF_2	500	0	9,8	7206,682 ± 147,7
MF_3	300	50	9,8	6671,854 ± 244,7
MF_4	300	0	9,8	6503,869 ± 116,2

Tabla 5.6. Dureza Vickers (MPa) para todas las muestras estudiadas.

Tras analizar los resultados, el efecto de la rotación y el de la velocidad de crecimiento parecen no tener mucha importancia en la dureza del material ya que se obtienen valores dentro del mismo rango de dureza si se tienen en cuenta los errores. La dureza tampoco es sensible a los efectos de la microestructura, como los defectos que se apreciaban en las diferentes imágenes SEM de las muestras crecidas a altas velocidades. Se obtiene una dureza media de 7011,63 MPa.

En el **Anexo N** se recogen las durezas obtenidas en dientes humanos, obteniendo durezas menores que este material, ya que las indentaciones se realizaron en la parte media del esmalte, pero, en literatura se recoge que la zona más externa del esmalte tiene durezas similares a este material.

5.1.6. Tenacidad

A partir de los ensayos de microdureza también puede ser estimada la tenacidad de fractura en modo de tracción K_{IC} , a partir del método de las grietas superficiales controladas. Cuando se producen las indentaciones en el material, aparte de la huella también se producen grietas en el material ensayado. A partir de la medida de la longitud de las grietas producidas y las diagonales de la huella se puede obtener la tenacidad de fractura.

En la **Figura 5.16** se muestra cómo se han tomado las medidas de las grietas, como se han denominado y como se ven a después de la indentación. Se puede ver que en vez de medir las 4 grietas se ha medido de punta a punta de grieta (G_1 y G_2). En el **Anexo K** se muestran los detalles de la obtención de la tenacidad y los resultados completos de cada ensayo.

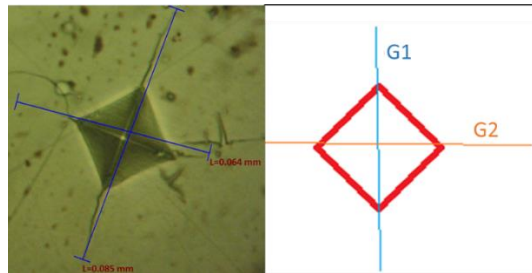


Figura 5.16. Imagen de la huella del indentador y las grietas con las mediciones necesarias para obtener la tenacidad.

A continuación, se recogen los resultados obtenidos promedio para cada muestra (**Tabla 5.7**), a partir de las mismas huellas obtenidas para el cálculo de la dureza, teniendo en cuenta que el módulo elástico para todos estos ensayos al ser la misma cerámica es el mismo y corresponde al calculado anteriormente y con valor de 226,31 GPa.

Muestra	Velocidad (mm/h)	rotación (rpm)	Carga N	$K_{IC}(MPa \cdot m^{1/2})$
MC_1	50	25	4,5	$2,428 \pm 0,18$
MC_2	100	25	4,5	$2,059 \pm 0,24$
MF_1	300	50	9,8	$2,534 \pm 0,14$
MF_3	300	50	9,8	$2,445 \pm 0,15$
MF_4	300	0	9,8	$1,987 \pm 0,2$

Tabla 5.7. Tenacidad de fractura ($MPa \cdot m^{1/2}$) para todas las muestras estudiadas.

Los resultados de la muestra crecida a 500 mm/h no se muestran, ya que no se han generado grietas al incidir con el indentador, incluso aplicando la mayor carga que proporciona el equipo. Esto es debido a que cuando hay defectos como los poros en la microestructura, al encontrarse la grieta con estos defectos, esta no sigue ya que hacen de liberador de tensiones.

Los resultados obtenidos para las otras muestras son bastante parecidos, por lo que la tenacidad no es muy dependiente de la rotación, la velocidad de crecimiento y la microestructura. La tenacidad media está en torno a $2,284 MPa \cdot m^{1/2}$.

5.2. Pastillas de cerámicas de W, W-TCP, TCP y HA

5.2.1. Análisis de la topografía superficial de las pastillas cerámicas

Se ha analizado la topografía superficial de todos los tipos de pastilla cerámica, mediante el microscopio confocal, esta técnica se detalla en el **Anexo L**.

- **HA y TCP**

Estos materiales, por tratarse de los habitualmente utilizados en el campo de la reparación ósea, los utilizaremos como control en el cultivo con bacterias.

En la **Figura 5.17** se muestran las imágenes 3D de toda la superficie estudiada en el microscopio confocal. En la **Tabla 5.8** se muestran las rugosidades medias (Ra) obtenidas para toda la sección de cada muestra, para ambos materiales.

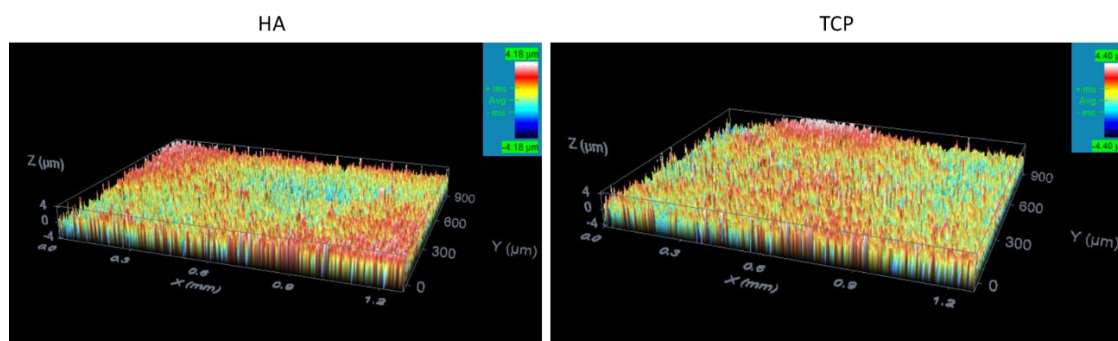


Figura 5.17. Imágenes 3D de la topografía superficial de las pastillas sinterizadas de HA y TCP.

	HA	TCP
Ra (μm)	1,083	1,073

Tabla 5.8. Ra (μm) de las pastillas sinterizadas de HA y TCP.

Se observa que las pastillas de TCP tienen la superficie ligeramente más lisa que las de HA. Al no estar tratadas superficialmente con radiación láser, es de esperar que la rugosidad sea mayor que para las pastillas con la superficie fundida, antes de ser mecanizadas con láser para inducirles una rugosidad controlada.

- **W y W-TCP**

En estas muestras se han realizado tratamientos de resolidificación superficial con el láser de CO₂. Además, para estudiar el efecto de la rugosidad en la formación de biofilms, algunas muestras de W-TCP fueron mecanizadas con láser pulsado. En la **Tabla 5.9** se recogen las Ra medias que se han obtenido para cada caso y en la **Figura 5.18** las imágenes 3D de las superficies de cada muestra para ver cómo cambia la superficie al ser tratada en distintas condiciones.

Como se puede ver en la **Figura 5.18**, el tratamiento de fusión superficial produce una superficie suave y ondulada. Para obtener las Ra, en estos casos, se han seleccionado secciones muy pequeñas de la muestra, ya que en caso contrario lo que se obtenía era el desnivel por el ondulado y no la rugosidad.

	Muestra	Velocidad del tratamiento superficial láser	Frecuencia y velocidad del mecanizado láser	Ra (μm)
W	W_1	2,9 m/s	NO	0,61
	W_2	4,009m/s	NO	0,72
W-TCP	W-TCP_1	6,294 m/s	NO	0,55
	W-TCP_2	6,294 m/s	20KHz, 15 mm/s	7,41
	W-TCP_3	6,294 m/s	30KHz, 30 mm/s	6,23
	W-TCP_4	4,009 m/s	NO	0,44
	W-TCP_5	4,009 m/s	20KHz, 15 mm/s	8,22
	W-TCP_6	4,009 m/s	30KHz, 30 mm/s	7,92

Tabla 5.9. Ra medias de los tratamientos de las pastillas de W y W-TCP.

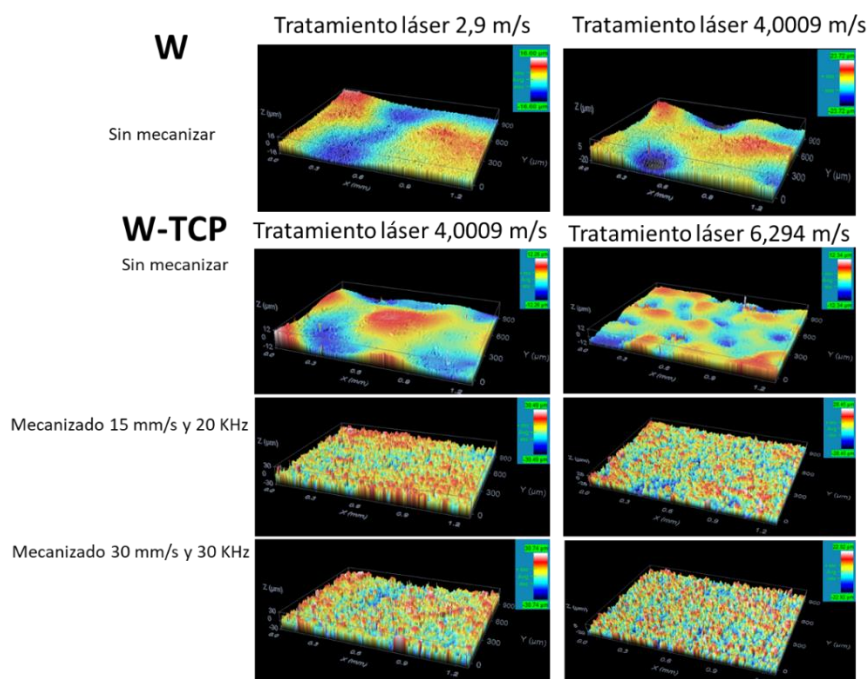


Figura 5.18. Imágenes 3D de la superficie de las pastillas tratadas de W y W-TCP.

Las muestras de partida de W presentaban una rugosidad media superficial de $1 \mu\text{m}$. Después del tratamiento de fusión superficial con láser la rugosidad disminuye para las dos velocidades de tratamiento diferentes. Se obtiene una mayor rugosidad de la superficie en las muestras para la velocidad de procesamiento menor, debido a que al estar la superficie de la muestra menos tiempo expuesta al láser, la penetración del fundido es menor y la superficie funde menos.

Para las muestras de W-TCP sin mecanizar, se observa el mismo comportamiento. Se reduce la rugosidad media respecto a la de partida, que en este caso ronda los $2 \mu\text{m}$ y al tratar la superficie con la velocidad más baja, la penetración del fundido es mayor y se obtiene menor rugosidad.

Las muestras de W-TCP tratadas superficialmente con la velocidad de $6,294 \text{ m/s}$ y después mecanizadas, tienen valores de rugosidad muy parecidos. Lo mismo pasa para el tratamiento de partida de $4,009 \text{ m/s}$, pero con rugosidades un poco más elevadas. En ambos casos, el mecanizado láser de 20KHz y 15 mm/s produce mayores rugosidades.

5.2.2. Análisis microestructural de las pastillas de W-TCP después de inmersión en SFA

Se han mantenido en SFA durante 2 semanas pastillas de W-TCP con composición eutéctica. Tras este tiempo, las muestras se secaron y preparado secciones diametrales tal como se muestra en la Figura 5.19. En la Tabla 5.9 del apartado anterior se indican las condiciones de procesamiento de cada una de las muestras, etiquetadas como W-TCP_1 a W-TCP_6.

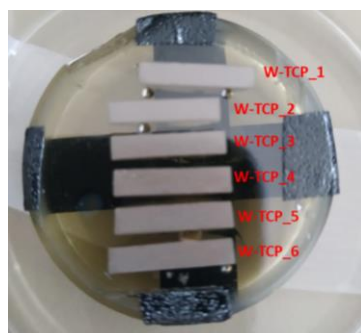


Figura 5.19. Muestras de W-TCP con diferentes tratamientos superficiales después de inmersión en SFA.

En la **Tabla 5.10** se muestran los % atómicos teóricos de la HA para compararlo con los resultados y la relación Ca/P. En la **Tabla 5.11**, se presentaban los % atómicos teóricos de W-TCP, W y TCP, y en la **5.12** las relaciones C/P, P/Si y Ca/Si, de estos últimos.

%at	O	Si	P	Ca	Ca/P
HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	59,09	-	13,63	22,72	1,67

Tabla 5.10. % Atómicos teóricos de HA y relación Ca/P.

% at	O	Si	P	Ca
W-TCP eutéctico	60,97	7,317	9,756	21,951
W (CaSiO_3)	60	20	-	20
TCP($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	61,53	-	15,38	23,07

Tabla 5.11. % Atómicos teóricos de W-TCP, W y TCP.

Relaciones	Ca/P	P/Si	Ca/Si
W-TCP eutéctico	2,25	1,333	3
W	-	-	1
TCP	1,5	-	-

Tabla 5.12. Relaciones de Ca/P, P/Si y Ca/Si del compuesto W-TCP y de los elementos W y TCP.

Los casos en los que sólo se ha fundido la superficie de las muestras (W-TCP_1 y W-TCP_4), son las muestras en las que se ha generado una capa más homogénea de HA, tras el ensayo de inmersión en suero. En la **Figuras 5.20 y 5.21** se muestran las imágenes SEM de la muestra W-TCP_1 y W-TCP_4 respectivamente. En las **Tablas 5.13 y 5.14** los análisis de estas muestras respectivamente.

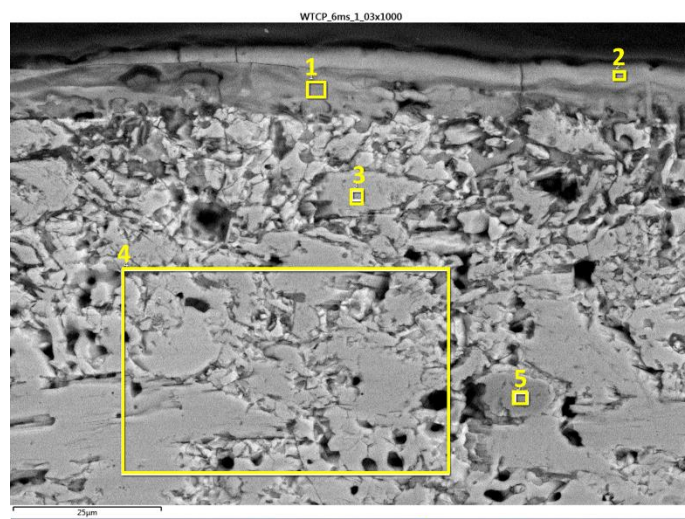


Figura 5.20. Imagen SEM de la muestra W-TCP_1 con zonas seleccionadas para el análisis químico.

	%at					Proporciones atómicas					Relaciones	Elemento/fases
	O	Mg	Si	P	Ca	O	Mg	Si	P	Ca	Ca/P	
1	66,17	0,56	1,06	11,67	20,53	5,67	-	-	1,00	1,76	1,76	HA
2	52,75	0,51	0,26	15,64	30,83	3,37	-	-	1,00	1,97	1,97	HA
3	57,73	0,34	21,22		20,71	2,79	-	1,02	-	1,00	-	W
4	62,08	0,74	15,04		22,13	4,13	-	1,00	-	1,47	-	W
5	57,6	11,45	22,12		8,83	6,52	1,30	2,51		1,00	-	Impureza

Tabla 5.13. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_1.

En la imagen se muestra un corte de la muestra. La parte inferior corresponde a la cerámica y la parte superior a la zona tratada con láser (zona 1), que es la que ha estado expuesta al contacto con el suero y sobre la que ha crecido una capa de hidroxiapatita (zona 2). De análisis químico de las diferentes partes de la pastilla se concluye que, tras estar inmersa en suero, la capa tratada se transforma en hidroxiapatita y se forma una capa encima de composición similar. Esta capa se forma a partir de la deposición de los elementos presentes en el suero.

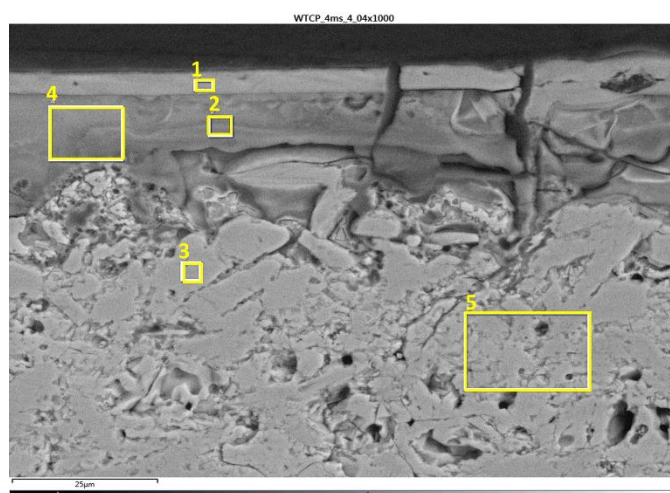


Figura 5.21. Imagen SEM de la muestra W-TCP_4 con zonas seleccionadas para el análisis químico.

	%at					Proporciones atómicas				Relaciones	Elemento/fases
	O	Mg	Si	P	Ca	O	Si	P	Ca	Ca/P	
1	61,85	-	-	13,79	24,36	4,49	-	1,00	1,77	1,77	HA
2	70,69	-	14,82	5,76	8,74	12,27	2,57	1,00	1,52	1,52	vidrio W-TCP con déficit de Ca y P
3	58,68	-	20,76	-	20,56	2,85	1,01	-	1,00	-	W
4	68,6	-	11,19	7,53	12,67	9,11	1,49	1,00	1,68	1,68	vidrio W-TCP con déficit de Ca y P
5	58,34	0,94	12,04	6,51	22,17	8,96	1,85	1,00	3,41	3,41	W-TCP con déficit de TCP

Tabla 5.14. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_4.

En la muestra W-TCP_4, la capa refundida es mayor porque corresponde a una menor velocidad de movimiento del haz sobre la muestra y por tanto a una mayor cantidad de energía depositada. A igual que en el caso anterior se forma una capa de HA (zona 1) depositada sobre la superficie de la zona de la pastilla tratada con el láser (zona 2). Al contrario que en el caso anterior, esta zona no se ha transformado en HA. Esto es debido a que, al estar la superficie expuesta a mayor temperatura, la composición de la zona refundida en ambos tratamientos tiene diferente composición, formándose un vidrio W-TCP diferente. En este caso, al estar en contacto el vidrio con el SFA, se produce una migración de iones hacia el suero, quedando el vidrio empobrecido de calcio y fósforo, y enriquecido en silicio. Por lo que se obtiene un vidrio activo y sobre este se forma una capa de HA.

En ambas pastillas se ha medido el espesor medio de la capa depositada de HA, siendo para la de W-TCP_1 de 3,575 μm y para la de W-TCP_4 de 4,475 μm . Por lo que con la muestra que se obtiene una capa depositada más gruesa y homogénea es con el tratamiento de 4 m/s (W-TCP_4). Pero la muestra W-TCP_1 aparte de la capa depositada tiene la zona transformada y el conjunto de estas tiene un espesor promedio de 9,4 μm .

Cabe destacar que en los análisis de zonas de las muestras que no están tratadas, no se obtiene la composición W-TCP eutéctica, sino que falta P. Ello puede ser debido a que en el proceso de corte y pulido de las muestras se pierde TCP, la fase más clara en las micrografías, ya que coincide donde se pueden ver la aparición de poros. Es en esta fase en la única donde el fósforo está presente.

Las siguientes imágenes corresponden a pastillas que fueron resolidificadas con láser y posteriormente mecanizadas con láser para inducir rugosidad, antes de su inmersión en suero fisiológico. En estos casos se observa que la deposición de la capa de HA es más difícil de identificar debido a la rugosidad de la superficie expuesta al suero. Para las muestras W-TCP_2,3,5 mecanizadas con láser se ha obtenido HA, pero no en forma de capa, sino que al mecanizar se han formado como olas del material, que no han dejado que se deposite en forma de capa homogénea la HA. En la [Figura 5.22](#) se recogen la imágenes SEM de las muestras W-TCP_2,3,5 y también la imagen SEM de la muestra W-TCP_6, en la que se realiza el análisis químico ([Tabla 5.15](#)) de varias zonas ya que es la muestra mecanizada que presenta una capa de HA más uniforme.

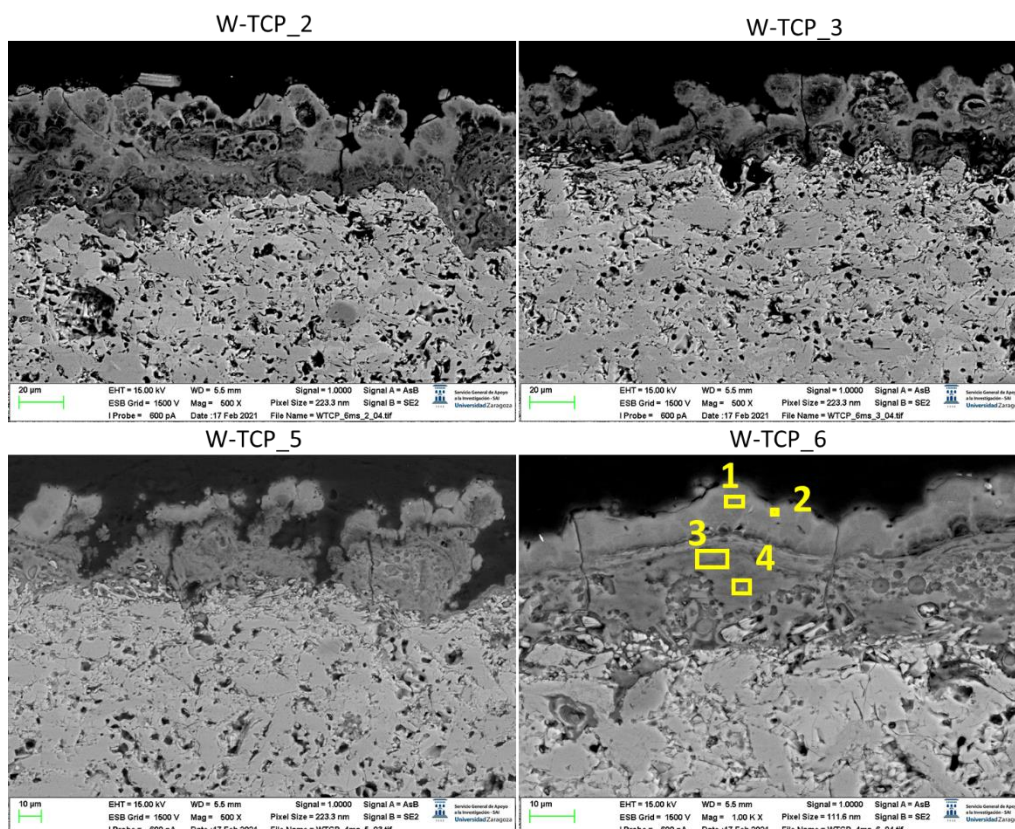


Figura 5.22. Imágenes SEM de las muestras W-TCP_2,3,5,6.

	%at				Proporciones atómicas				Relaciones	Elemento/fases
	O	Si	P	Ca	O	Si	P	Ca	Ca/P	
1	62,97	4,52	11,4	21,11	13,93	1,00	2,52	4,67	1,85	HA con Si
2	60,53	-	13,71	25,75	4,42	-	1,00	1,88	1,88	HA
3	66,79	32,68	-	0,53	2,04	1,00	-	-	-	SiO ₂
4	67	26,97	2,01	4,02	2,48	1,00	-	-	-	SiO ₂

Tabla 5.15. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_6.

La muestra W-TCP_6 presenta una capa de HA en las zonas 8 y 9. Debajo de esta zona se puede ver una capa de SiO₂ (zonas 3 y 4). Esto puede ser debido a que tras el mecanizado de la superficie se redeposite SiO₂ sobre la superficie ya mecanizada. También puede ser que tras el calentamiento superficial del mecanizado la composición del vidrio cambie teniendo en su composición mayoritariamente silicio. Y la tercera posibilidad y la más probable es que se haya generado una capa a modo de telilla fina de silicio amorfo sobre la muestra, ya que se ha estudiado que, en el mecanismo de formación de HA, primero se genera una capa de silicio amorfo y después sobre ella se deposita la HA [49], [50].

Se puede ver, cómo se había visto en el análisis de la topografía superficial, que el mecanizado que tiene tanto mayor velocidad como frecuencia del láser produce menor alteración sobre la muestra.

5.2.3. Ensayos en cultivos con bacterias

Con algunas de las muestras fabricadas se han realizado cultivos preliminares con la familia de bacterias de los Streptococcus para analizar la formación de biofilms. En la Figura 5.23 se muestra la gráfica el recuento de bacterias sobre la superficie de varias pastillas cerámicas fabricadas en este trabajo. El recuento se ha realizado mediante el método de las Unidades

Formadoras de Colonias y expresada como unidades formadoras de colonia/cm². En el [Anexo M](#) se detalla como se ha realizado el cultivo de bacterias.

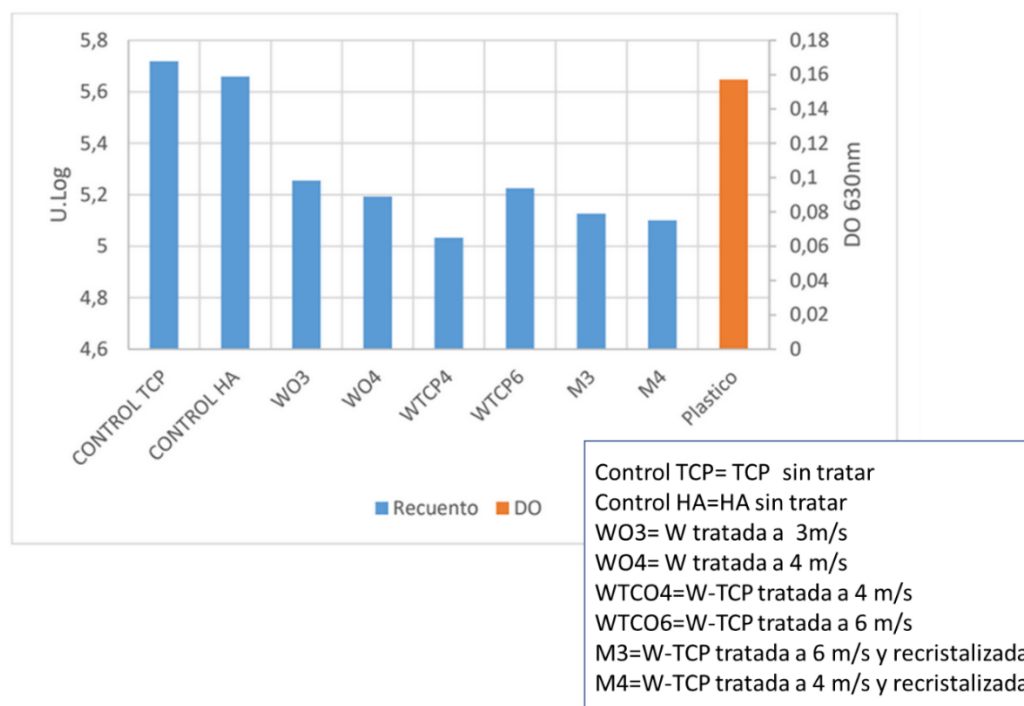


Figura 5.23. Imágenes SEM de las muestras W-TCP_2,3,5,6.

Tras los cultivos se demuestra que sobre las muestras de W-TCP se depositan una menor cantidad de bacterias que en las superficies control (TCP, HA y plástico). Los mejores resultados se obtienen para la muestra tratada a 4 m/s sin recristalización. Con estas muestras tratadas a la velocidad de 6 m/s aunque hay más cantidad de bacterias, sigue habiendo buenos resultados. Tras la recristalización no hay mucha diferencia entre las velocidades de tratamiento, pero en el caso de la velocidad de 6 m/s mejora.

En el caso de las muestras de W, se obtienen mejores resultados con la velocidad de 4 m/s, pero en ambas muestras se divide una menor cantidad de bacterias que en los controles.

Si se unen estos resultados con los de los ensayos de bioactividad de las muestras de W-TCP, se obtiene que el material empleado como recubrimiento es bioactivo y tiene propiedades inhibitoras de la formación de biofilms en comparación con los controles.

5.3. Cilindros cerámicos de ZrO₂-CaO recubiertos de W-TCP

5.3.1. Análisis de la topografía superficial de los cilindros de ZrO₂-CaO mecanizados

Para favorecer la adhesión del recubrimiento de biocerámica, los cilindros del eutéctico ZrO₂-CaO se mecanizaron en su superficie mediante láser. Para ello se han generado surcos que se pueden apreciar a simple vista, tal como se muestra en la [Figura 5.24](#). La muestra de la izquierda, sin mecanizar, presenta una superficie de aspecto bastante liso y brillante. A la derecha, se puede ver una muestra mecanizada con una superficie roscada. Los parámetros utilizados para el mecanizado de los cilindros se recogen en la [Tabla 4.6](#), mostrada en el capítulo anterior.



Figura 5.24. Muestra antes de mecanizar, izquierda. Muestra después de mecanizar, derecha.

La topografía de la superficie la muestra antes y después de mecanizar se analizó mediante microscopia confocal. En la Figura 5.25 se muestra el perfil de la muestra antes de ser mecanizada, pudiendo apreciarse la convexidad de la superficie del cilindro, pero con una rugosidad muy baja, como corresponde a una superficie lisa y suavizada tras el proceso de crecimiento.

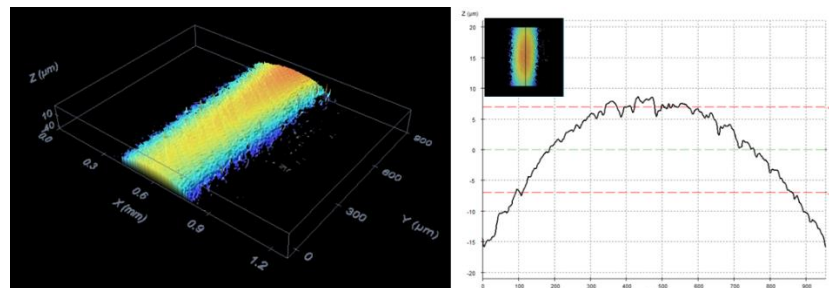


Figura 5.25. Imagen de la superficie 3D y perfil de rugosidades de la muestra sin mecanizar.

La Figura 6.26 corresponde a la superficie 3D y al perfil de rugosidad en la mitad de la muestra mecanizada. Cada valle corresponde a una eliminación de material mediante ablación con láser. En realidad, cada rosca observada en la Figura 5.24 corresponde a 3 líneas separadas entre 185 y 247 μm . La profundidad media de los surcos es aproximadamente de 8,8 μm .

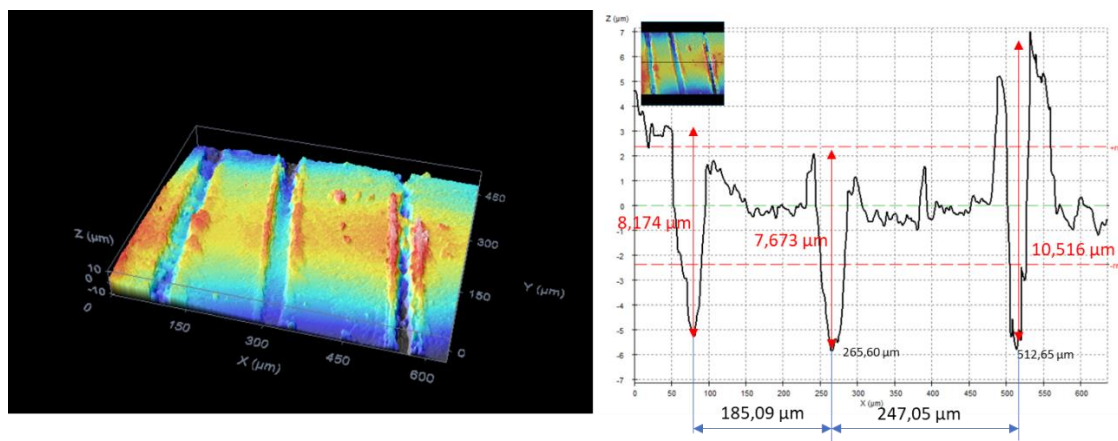


Figura 5.26. Imagen de la superficie 3D y perfil de rugosidades de la muestra mecanizada.

5.3.2. Recubrimiento del cilindro eutéctico con W-TCP

Una vez mecanizados los cilindros se recubrieron con W-TCP para aumentar su bioactividad. El recubrimiento se preparó por la técnica de “dip-coating”, mediante inmersión en una disolución de W-TCP. Después del secado del recubrimiento, los cilindros se sinterizaron y trataron con láser con la técnica de fusión zonal con láser. En la Figura 5.27, se muestra el núcleo cerámico del eutéctico de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ recubierto con la cerámica eutéctica de W-TCP antes de sinterizar, ya sinterizado y después del tratamiento de fusión superficial con láser.



Figura 5.27. Apariencia de las muestras recubiertas en los diferentes procedimientos.

La gran diferencia visible de las imágenes que corresponden a la muestra recién recubierta es que el recubrimiento en las imagen de arriba estaba recién fabricado y en la de abajo, llevaba dos días en reposo. Aunque se han realizado las mismas inmersiones, se puede ver que la imagen que corresponde al recubrimiento tras reposar varios días es más oscuro y denso que el recién fabricado. Tras el sinterizado, la adhesión del recubrimiento obtenido a partir de la suspensión reposada durante dos días fue mejor, tal como se aprecia en las imágenes. En la muestra superior se aprecia todavía la rosca generada por el proceso de mecanizado mientras que en la inferior la capa es más gruesa y enmascara la rugosidad del núcleo. En la última imagen se puede ver una muestra ya tratada con el láser en la que el recubrimiento se funde y se diluye con la superficie del núcleo formando una capa lisa y homogénea.

5.3.3. Estudio de la microestructura de muestras de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ recubiertas de W-TCP antes de inmersión en SFA

Mediante SEM se analizó la superficie observándose resultados favorables en las dos muestras recubiertas con la disolución de W-TCP que había estado reposando varios días (muestras 3 y 4 de la [Tabla 4.12](#)). Ambas muestras tienen el mismo mecanizado superficial, previo al recubrimiento, y se ha tratado con las mismas condiciones de velocidad y rotación, 50 mm/h y 50 rpm, pero con distinta potencia de láser, 41-44 W y 31-38 W para las muestras 3 y 4, respectivamente. Para la misma velocidad una mayor potencia supone un mayor espesor de superficie fundida.

A continuación, se muestran los resultados contenidos de la caracterización microestructural para los dos tratamientos con mejores resultados:

- **Muestra 3:**

En la [Figura 5.28](#) se muestra la imagen SEM de la sección transversal y en la [Tabla 5.16](#) los resultados del análisis químico correspondiente.

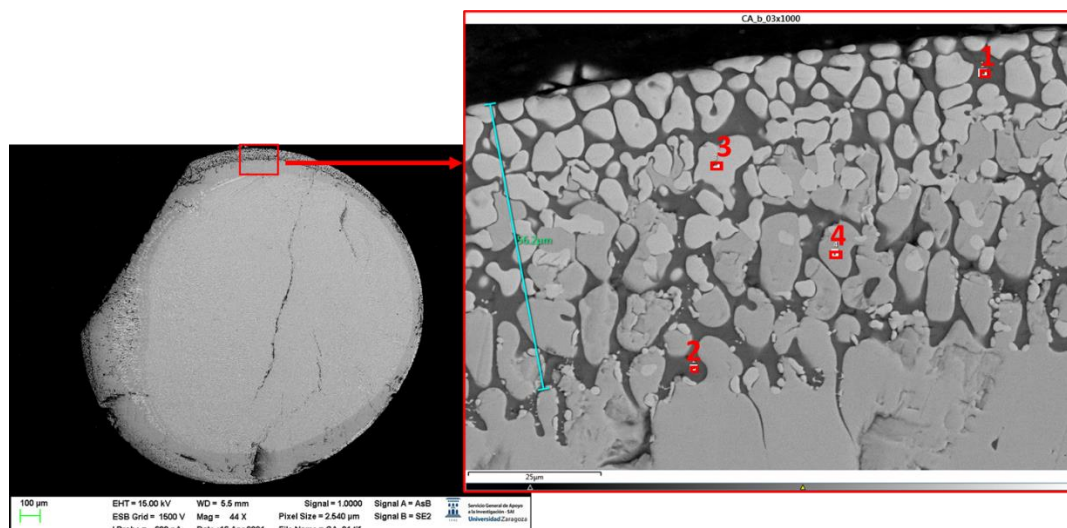


Figura 5.28. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3.

	%at					Proporciones atómicas					Relaciones			Elemento/fases
	O	Si	P	Ca	Zr	O	Si	P	Ca	Zr	Ca/P	P/Si	Ca/Si	
1	61,41	8,38	5,99	24,23		10,25	1,40	1,00	4,05	-	4,05	0,71	2,89	vidrio W-TCP con déficit de P
2	58,56	8,64	6,50	26,29		9,01	1,33	1,00	4,04	-	4,04	0,75	3,04	vidrio W-TCP con déficit de P
3	61,20			8,49	30,32	7,21	-	-	1,00	3,57	-	-	-	ZrO ₂ (c)
4	56,72			21,20	22,08	2,68	-	-	1,00	1,04	-	-	-	CaZrO ₃

Tabla 5.16. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3.

Tras la fusión superficial se observan los siguientes cambios. El núcleo eutéctico alejado de la superficie se mantiene sin modificación. Hay una capa en la superficie de unas 56 μm que corresponden a la penetración del fundido. En el proceso térmico se funde el recubrimiento junto con el núcleo produciéndose una mezcla de ambos materiales. Tras la solidificación se forman partículas globulares de circona que se segregan hacia la superficie y de circonato de calcio que quedan hacia el interior. Entre estas partículas se encuentra una fase más oscura, posiblemente vítrea con composición próxima a la del eutéctico W-TCP con déficit de fósforo. Hay por debajo de la zona que ha fundido otra zona que ha sido afectada térmicamente y en la que se observa un engrosamiento de las fases del eutéctico ZrO₂-CaO.

En la [Figura 5.29](#) se muestra una imagen SEM de la sección longitudinal y en la [Tabla 5.17](#) los resultados para este análisis químico de la misma forma que se ha realizado anteriormente con la sección transversal.

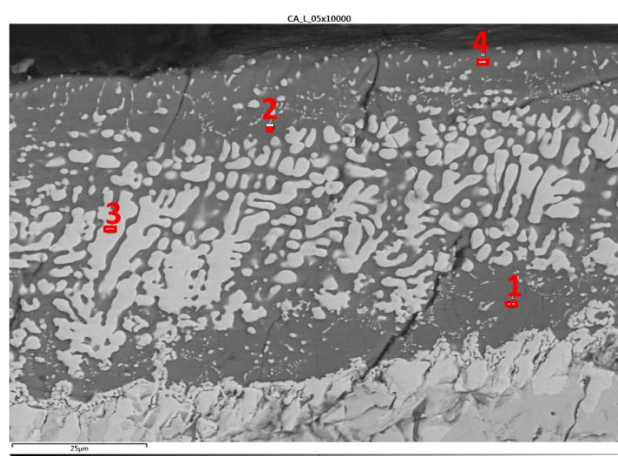


Figura 5.29. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 3.

	%at					Proporciones atómicas					Relaciones			Elemento/fases
	O	Si	P	Ca	Zr	O	Si	P	Ca	Zr	Ca/P	P/Si	Ca/Si	
1	59,21	9,22	5,66	25,91	-	10,46	1,63	1,00	4,58	-	4,58	0,61	2,81	vidrio W-TCP con déficit de P
2	59,17	8,84	6,49	25,50	-	9,12	1,36	1,00	3,93	-	3,93	0,73	2,88	vidrio W-TCP con déficit de P
3	61,55	-	-	8,40	30,04	7,33	-	-	1,00	3,58	-	-	-	ZrO ₂ (c)
4	66,43	8,24	4,69	20,64	-	14,16	1,76	1,00	4,40	-	4,40	0,57	2,50	vidrio W-TCP con déficit de P

Tabla 5.17. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 3.

En la sección longitudinal se puede ver claramente como el ZrO₂(c) sube de la parte central de la muestra hacia la superficie, formando dendritas entre el material del recubrimiento, que presenta un déficit de P, con respecto a la composición de partida.

- **Muestra 4:**

En la **Figura 5.30** se muestra la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 4 y en la **Tabla 5.18** los resultados del análisis químico correspondiente.

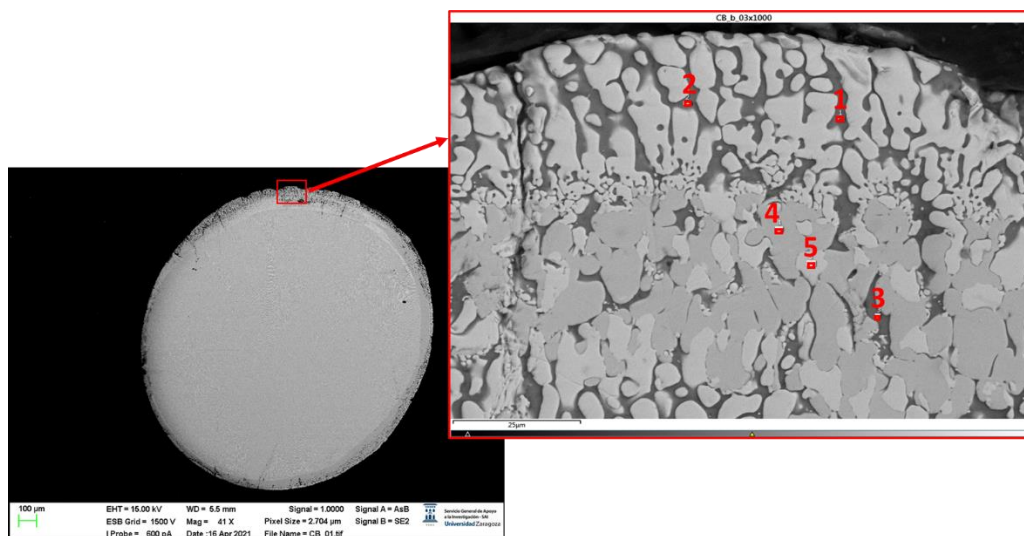


Figura 5.30. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 4.

	%at					Proporciones atómicas					Relaciones			Elemento/fases
	O	Si	P	Ca	Zr	O	Si	P	Ca	Zr	Ca/P	P/Si	Ca/Si	
1	59,01	9,80	5,13	26,07	-	11,50	1,91	1,00	5,08	-	5,08	0,52	2,66	vidrio W-TCP con déficit de P
2	59,78	9,02	5,89	25,31	-	10,15	1,53	1,00	4,30	-	4,30	0,65	2,81	vidrio W-TCP con déficit de P
3	57,15	9,54	6,02	27,29	-	9,49	1,58	1,00	4,53	-	4,53	0,63	2,86	vidrio W-TCP con déficit de P
4	57,50	-	-	20,84	21,66	2,76	-	-	1,00	1,04	-	-	-	CaZrO ₃
5	60,51	-	-	8,84	30,65	6,85	-	-	1,00	3,47	-	-	-	ZrO ₂ (c)

Tabla 5.18. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 4.

El comportamiento es similar al caso anterior, aunque el espesor en este caso de la zona afectada es inferior como corresponde a un menor aporte de energía. Se forman partículas globulares de circona y circonato, segregándose la primera hacia el exterior. Entre ambas se forma un vidrio con composición próxima a la de la W-TCP, con déficit de fósforo. La zona afectada por el calor, no llega a fundir, pero experimenta un engrosamiento de las fases.

La **Figura 5.31** y la **Tabla 5.19** corresponden a la imagen SEM y análisis químico de la muestra en sección longitudinal.

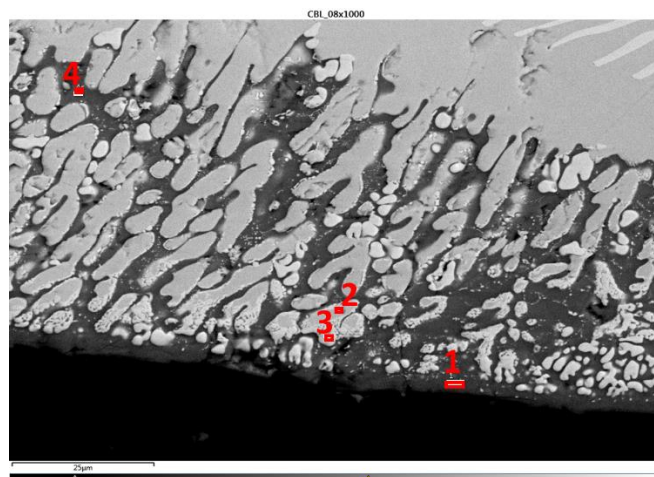


Figura 5.31. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra recubierta 4.

	%at					Proporciones atómicas					Relaciones			Elemento/fases
	O	Si	P	Ca	Zr	O	Si	P	Ca	Zr	Ca/P	P/Si	Ca/Si	
1	50,11	7,17	10,47	32,26	-	6,99	1,00	1,46	4,50	-	3,08	1,46	4,50	vidrio W-TCP
2	55,76	-	-	21,56	22,68	2,59	-	-	1,00	1,05	-	-	-	CaZrO ₃
3	53,86	-	-	10,51	35,64	5,12	-	-	1,00	3,39	-	-	-	ZrO ₂ (c)
4	58,55	6,78	8,63	26,04	-	8,64	1,00	1,27	3,84	-	3,02	1,27	3,84	vidrio W-TCP

Tabla 5.19. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la 4.

Se puede apreciar, que en la zona 1 de la muestra, la cual corresponde a la parte externa, hay una la capa del vidrio de composición similar al recubrimiento de W-TCP, debido a que esta muestra esta tratada a menor potencia y cambiando menos la composición del recubrimiento, evaporándose menos fósforo. Por debajo de esta capa, se aprecia una zona donde están segregadas las partículas globulares de ZrO₂(c) mezcladas con las de CaZrO₃, además de entre ellas esta embebido el vidrio. En el centro se cumple la microestructura de ZrO₂(c)-CaZrO₃.

Es común a las dos muestras que en la zona del recubrimiento no se identifican las dos fases el eutéctico, el silicato de calcio (W) y el fosfato tricálcico (TCP). Sin embargo, se forma un compuesto que aglutina las partículas de circonita y circonato de naturaleza vítrea con composición próxima a la eutéctica W-TCP. En determinadas zonas con un defecto de fósforo por la posible evaporación durante la fusión con láser debido a su mayor volatilidad.

El cambio que sufre el material cerámico que forma el núcleo en su microestructura, se debe al calentamiento que se produce en la parte externa de la muestra recubierta. Este calentamiento puede ser debido al mecanizado superficial o al tratamiento láser por LFZ que se realiza posteriormente. Pero según datos reportados de literatura, tras un mecanizado superficial láser en muestras del eutéctico Al₂O₃-ZrO₂, no se encontraron cambios significantes en la microestructura ni composición, con lo que en este trabajo el cambio microestructural se achaca al calentamiento de las muestras tras el tratamiento láser por LFZ [51].

Se ha conseguido una mejor capa y composición de este vidrio y a su vez menor cambio microestructural del núcleo de la muestra con el tratamiento realizado a la baja potencia (31-38 W), ya que se consigue tratar el recubrimiento sin dañar tanto el material cerámico del núcleo.

5.3.4. Estudio de la microestructura de muestras de ZrO₂-CaO recubiertas de W-TCP después de inmersión en SFA

Se han sumergido en SFA 4 semanas secciones de las muestras recubiertas de W-TCP, cuyas características de procesamiento se recogen en la [Tabla 4.12](#). Este ensayo sirve para caracterizar

la bioactividad de las muestras, mediante la observación de la formación de una capa de HA en la superficie en contacto con el suero. Esta capa formada se ha visto más claramente en las muestras con los tratamientos 3 y 4, cuya microestructura se ha descrito en el apartado anterior.

Los % atómicos teóricos de los elementos a estudiar y las relaciones interesantes se recogen en las [Tablas 5.10](#), [5.11](#) y [5.12](#) anteriores.

- **Muestra 3:**

En la [Figura 5.32](#) se muestran dos imágenes SEM de la sección transversal de la muestra 3 y en la [Tabla 5.20](#) se muestran los resultados del análisis químico de las fases presentes.

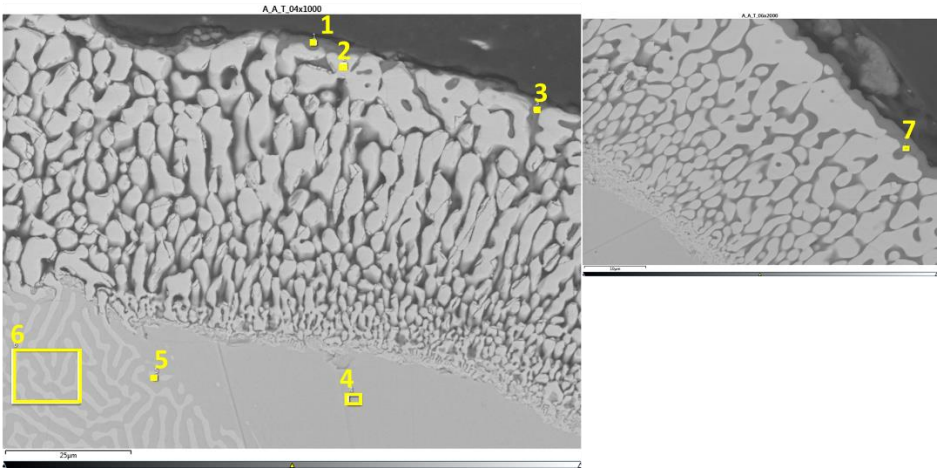


Figura 5.32. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3 después de SFA.

	%at				Proporciones atómicas				Relaciones	Elementos/fases
	O	P	Ca	Zr	O	P	Ca	Zr	Ca/P	
1	74,14	10,8	15,06		6,865	1,000	1,394	-	1,394	HA déficit de Ca
2	64,5	-	7,34	28,16	8,787	-	1,000	3,837	-	ZrO ₂ (c)
3	75,44	10,41	14,15	-	7,247	1,000	1,359	-	1,359	HA déficit de Ca
4	59,67	-	19,49	20,84	3,062	-	1,000	1,069	-	CaZrO ₃
5	62,15	-	8,62	29,23	7,210	-	1,000	3,391	-	ZrO ₂ (c)
6	60,34	-	15,42	24,24	3,913	-	1,000	1,572	-	ZrO ₂ -CaO eutéctico
7	63,51	14	22,49	-	4,536	1,000	1,606	-	1,606	HA

Tabla 5.20. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3 después de SFA.

Se ha formado una capa de HA en la superficie de la muestra sobre la superficie fundida, de un espesor promedio de 1,76 µm. Debido a su pequeño espesor resulta complicado su análisis y por ello la composición de las zonas 1 y 4 varía respecto a la 7 que es una zona un poco más gruesa y se obtiene una composición más exacta.

- **Muestra 4**

En la [Figura 5.33](#) se muestra una imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 4 y en la [Tabla 5.21](#) se muestran los resultados del análisis químico correspondiente.

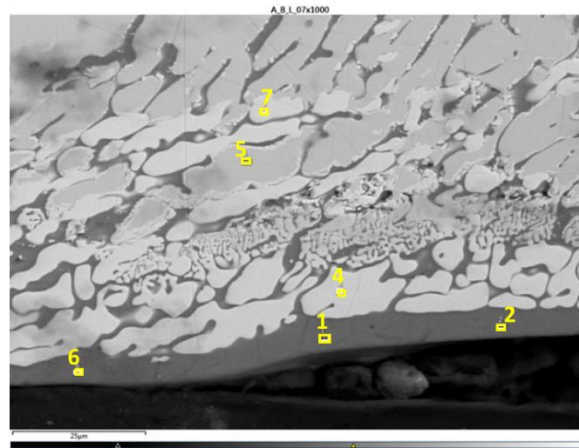


Figura 5.33. Imagen SEM de la sección longitudinal de la 4 después de SFA.

	%at				Proporciones atómicas				Relaciones	Elementos/fases
	O	P	Ca	Zr	O	P	Ca	Zr	Ca/P	
1	51,87	17,59	30,54		2,949	1,000	1,736	-	1,736	HA
2	49,97	18,08	31,94		2,764	1,000	1,767		1,767	HA
4	55,87	-	9,83	34,3	5,684	-	1,000	3,489	-	ZrO ₂ (c)
5	54,11		22,49	23,4	2,406		1,000	1,040	-	CaZrO ₃
6	58,12	14,99	26,89		3,877	1,000	1,794		1,794	HA
7	58,02		9,09	32,9	6,383		1,000	3,619	1,606	ZrO ₂ (c)

Tabla 5.21. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 4 después de SFA.

En esta muestra se obtiene una capa de HA sobre la zona fundida de 5,52 μm. Al ser la capa más gruesa y homogénea que la de la muestra anterior se ha podido obtener una mejor medida de su composición.

La diferencia entre las dos capas puede ser debida a que la muestra 4 se ha tratado con una potencia más baja en el tratamiento LFZ, por lo que el vidrio obtenido tiene una composición más parecida a la del recubrimiento W-TCP de partida. Aun así, es probable que la potencia utilizada siga siendo alta, ya que la microestructura de la cerámica que compone el núcleo se ve alterada formando partículas globulares de ZrO₂(c) y CaZrO₃, cambiando la microestructura.

En la **Figura 5.34** se muestra una imagen SEM de la sección longitudinal de una barra de eutéctico ZrO₂-CaO solamente crecida por LFZ. En la que se puede apreciar que al no estar recubierta no se ha formado una capa de HA.

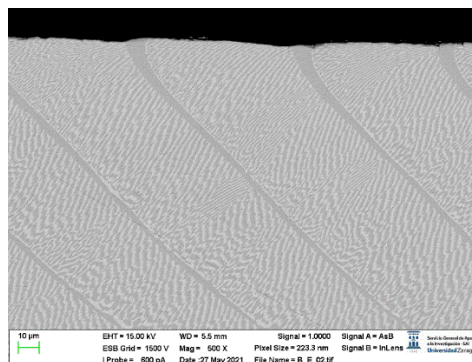


Figura 5.34. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra solamente crecida por LFZ sin mecanizado ni recubrimiento después de SFA.

6. Conclusiones

A continuación, se resumen las conclusiones obtenidas tras realizar este trabajo:

- Se ha conseguido obtener cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ con microestructura eutéctica ($\text{ZrO}_2(\text{c})\text{-CaZrO}_3$) crecidos por la técnica de fusión zonal láser, libres de defectos a velocidades por debajo de los 300 mm/h. Por encima de esta velocidad se observan defectos en forma de poros o microgrietas.
- Se ha estudiado el efecto de la rotación y de la velocidad de crecimiento en la microestructura, obteniendo que la rotación produce segregación en forma de bandas y que al aumentar la velocidad el tamaño de las fases disminuye cumpliéndose la ley de Hund-Jackson. Se ha determinado la constante C ($52,96 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) inferior al reportado en la literatura por lo que este dato de la literatura se debería replantear.
- La velocidad de rotación y crecimiento no tienen un efecto notable en los valores de dureza (7011,63 MPa) y tenacidad ($2,284 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Sin embargo, a velocidades por encima de 300 mm/h la presencia de defectos disminuye la resistencia a flexión.
- Se ha estudiado la bioactividad y comportamiento antibacteriano de biocerámicas basadas en W y TCP para su aplicación como recubrimiento de los cilindros eutécticos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Las muestras eutécticas de W-TCP presentaron una buena bioactividad y resistencia a la formación de biofilms en comparación con las cerámicas de HA y TCP tradicionalmente usadas como sustitutivos óseos.
- Se ha logrado recubrir los cilindros eutécticos con cerámica de W-TCP mejorando la adhesión con la mecanización de la superficie del núcleo.
- La técnica de fusión zonal láser empleando bajas potencias es adecuada para la fusión del recubrimiento sobre superficie del núcleo cerámico.
- Con la fusión del recubrimiento se ha obtenido una estructura formada por glóbulos de $\text{ZrO}_2(\text{c})$ y CaZrO_3 embebidos en una capa de biovidrio, consiguiendo que el material de partida inerte sea bioactivo como se comprueba en los ensayos realizados en SFA.
- Se ha demostrado que el material eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ funcionalizado con biovidrio es potencialmente útil como implante dental.

7. Líneas de investigación futuras

- Se han conseguido cepas de bacterias comunes en la cavidad bucal y se están empezando a realizar cultivos de estas bacterias sobre las pastillas cerámicas empleadas en este proyecto en la facultad de veterinaria.
- Aunque se ha obtenido una capa vítrea de W-TCP, sería de interés intentar controlar la microestructura para poder obtener microestructuras cristalinas del recubrimiento.
- Para realizar recubrimientos homogéneos, habría que obtener una capa de recubrimiento del mismo espesor alrededor de todo núcleo cerámico tras el proceso de “dip-coating”. Además, se podrían fundir los recubrimientos utilizando menores potencias láser .
- Realización de ensayos in vivo para ver si se produce la osteointegración del implante con hueso. Así como ensayos de fatiga y desgaste, característicos de las solicitaciones a las que están sometidos los implantes.
- Realizar estudios como el realizado en este trabajo con otros materiales cerámicos como el $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$. Este material podría ser el núcleo cerámico y se podría funcionalizar con cerámicas como akermanita, monticellita y forsterita.

ANEXOS

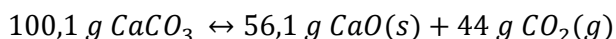
A. ANEXO . Cálculo de cantidades del compuesto de partida de ZrO_2 -CaO

Para la fabricación de los precursores de ZrO_2 -CaO, se han utilizado polvos de ZrO_2 y como fuente de CaO , polvos de carbonato de calcio ($CaCO_3$). Se puede obtener CaO a partir de este compuesto, debido a que con el $CaCO_3$, por encima de $900^\circ C$, se produce la reacción que se muestra a continuación:



Con lo que el $CaCO_3$, se convierte en CaO y dióxido de carbono (CO_2), el cual desaparece dejando solo el CaO [35].

Para obtener el % masa de $CaCO_3$ tenemos que considerar la reacción que tiene lugar y los % masa que se necesitan para tener la composición eutéctica. Considerando el peso molecular de cada componente se obtiene la siguiente expresión en gramos (g):



De esta forma, sabiendo que con 100,1 g de $CaCO_3$, se pueden obtener 56,1 g de CaO, podemos obtener cuantos gramos de $CaCO_3$ tenemos que utilizar para obtener los gramos de CaO necesarios.

Por ejemplo, para obtener 15 g de ZrO_2 -CaO, teniendo en cuenta las composiciones de la **Tabla 4.1** , se necesitan 11,50845 g de ZrO_2 y 3,49155 g de CaO. Como se ha especificado en el párrafo anterior, con una simple regla de proporcionalidad se puede determinar la cantidad necesaria de $CaCO_3$, resultado esta ser de 6,23002 g.

B. ANEXO . Compactación

La compactación es el proceso previo al sinterizado y en él las muestras adquieren la forma adecuada en longitud y diámetro para el proceso de crecimiento posterior. En este trabajo se han realizado dos procesos de compactación en dos tipos de muestras diferentes, la compactación con prensa isostática en frío y la compactación con prensa uniaxial.

Cuando el polvo se compacta en la matriz rígida se producen las siguientes etapas: Recolocación de las partículas sin fractura, deformación elástica y plástica de las partículas y fractura de las partículas bajo la tensión aplicada. Esta última etapa es la que las partículas se van a fragmentar constituye la fase más importante en la compactación de polvos no metálicos.

B.1. Compactación isostática en frío

Para obtener un precursor con una resistencia que permita que sea manejable y una forma definida, es necesario la compactación de la cerámica que está en forma de polvo.

Para ello, una vez que se han mezclado bien los polvos obteniendo la composición eutéctica de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, con ayuda de un embudo de cristal, se introduce la mezcla de polvos en globos o tubos de látex de gran longitud, para darles forma de cilindro o monolito.

Después estos globos rellenos de la mezcla se introducen en unos cilindros metálicos (**Figura B.1**) con agujeros con los que se agarra cada extremo, estirando el globo y haciendo más estrecha y larga la forma final del cilindro, para mantener la forma recta del polvo durante la compactación.



Figura B.1. Cilindro metálico donde se introduce el recipiente de goma con los polvos cerámicos.

La prensa isostática que se ha utilizado dispone de una vasija de plástico (**Figura B.2**) en la que se introduce el cilindro metálico anterior que contiene el globo con los polvos en su interior. En el interior de la vasija se genera una presión que da lugar al empaquetamiento de las partículas formando un compacto en “verde”.

Esta prensa utiliza agua destilada con un 5% de aceite soluble, sobre la que se le ejerce una fuerza de aproximadamente de 10 Tn. La presión, de unos 200 MPa, es transmitida por el fluido incompresible al polvo a través de la funda de plástico que garantiza una correcta transferencia de la presión e impermeabilidad. El tiempo de mantenimiento a la presión máxima es de unos 5 minutos. La liberación de la presión se realiza lentamente para no causar la ruptura del

precursor, especialmente en las últimas etapas en las que el aire en el interior del compacto aumenta de volumen más bruscamente.



Figura B.2. Vasija de plástico en la que se mete el cilindro metálico y que va en el interior de la cámara de la prensa hidráulica.

En alguna ocasión, en la que no se ha podido utilizar esta prensa, se ha utilizado una prensa isostática que trabaja con aceite (**Figura B.3**), que se encuentra en la facultad de ciencias. Con esta prensa se generan presiones de hasta 2000 bares y el tiempo de espera en la compactación de las muestras es de 5 min.



Figura B.3. Prensa isostática de aceite.

La ventaja de esta prensa en comparación con la anterior es que se pueden introducir varias muestras a la vez en la prensa y la forma de agarre de los globos en los cilindros metálicos es más fácil ya que están abiertos como se muestra en la **Figura B.4**.



Figura B.4. Agarre de los globos rellenos de polvos cerámicos a los cilindros metálicos.

B.2. Compactación uniaxial

Para la compactación de los polvos cerámicos de HA, TCP, W y W-TCP en forma de pastillas se ha utilizado una prensa uniaxial. Esta posee un sistema hidráulico manual con el que se le puede ejercer a las muestras una presión entre 4 y 5 bares. Esta presión se ha de mantener durante 4-5 min. Es importante que la liberación de presión sea muy lenta para no romper las muestras.

El molde utilizado para compactar la cerámica está compuesto por 5 piezas. En la **Figura B.5 A)** se pueden ver 3 de ellas, el pistón en el cual la prensa ejerce la presión, la base (parte negra) y la que se posiciona encajada sobre esta última, que contiene dentro dos discos metálicos entre los que se ponen los polvos. El posicionamiento de las piezas se muestra en la **Figura B.5 B)**.

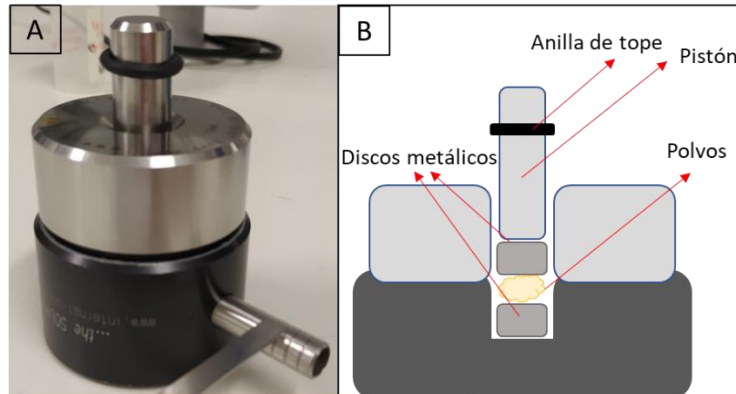


Figura B.5. Molde de la prensa uniaxial. A) Foto. B) Esquema del posicionamiento de las piezas.

Debido a las diferencias de densidad de cada uno de los materiales utilizados se ajustaron las cantidades para obtener pastillas lo más parecidas posible (**Tabla B.1**).

Material	Cantidad para cada pastilla (g/pastilla)
W-TCP	0,78
HA	0,7-0,6
TCP	0,7
W	0,7

Tabla B.1. Cantidad de material en cada fabricación de pastilla (g/pastilla).

C. ANEXO . Fusión zonal por láser

La técnica de fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ), es una técnica muy eficaz para el crecimiento de materiales con geometría cilíndrica. Por ello se ha utilizado en este trabajo para los crecimientos cilindros de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, tanto recubiertos como sin recubrir .

Este sistema de crecimiento por LFZ consta de un láser de CO_2 (Blade-600, Electronic Engineering) de onda continua cuya longitud es de $10.6\ \mu\text{m}$ y la potencia máxima que puede alcanzar es de 600 W. El sistema también puede operar en modo pulsado, con una frecuencia máxima de 1 kHz, una potencia máxima de salida de 1800 W y una anchura de pulso de $150\ \mu\text{s}$. El equipo dispone de 8 fuentes y de un regulador de intensidad que permiten ajustar la potencia de salida. Se encuentra en los laboratorios del área de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (**Figura C.1**).



Figura C.1. Equipo utilizado en el crecimiento por solidificación direccional por LFZ.

El proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara de crecimiento con atmósfera controlada que permite trabajar en diferentes atmósferas. Dentro de ella se encuentran dos ejes terminados en mordazas donde se puede sujetar el precursor y la semilla que inicia el crecimiento. Los ejes disponen de movimientos translación y rotación independientes, que facilitan la colocación de las cerámicas y permiten controlar el crecimiento de la muestra.

Es importante que al colocar en las mordazas los cilindros estén bien alineados para realizar el mejor crecimiento posible. Como se muestra en la **Figura C.2**, se suele colocar la semilla o parte más corta en la mordaza superior y el precursor o parte más larga en la inferior. El haz del láser focaliza sobre el precursor generando una zona de fundida la cual se mantiene flotante entre el precursor cerámico y la semilla debido a la tensión superficial. Mediante el desplazamiento a lo largo del precursor se obtiene un cilindro solidificado direccionalmente. La focalización del haz del láser se consigue por medio un dispositivo óptico compuesto por unos espejos dentro de la cámara de crecimiento.

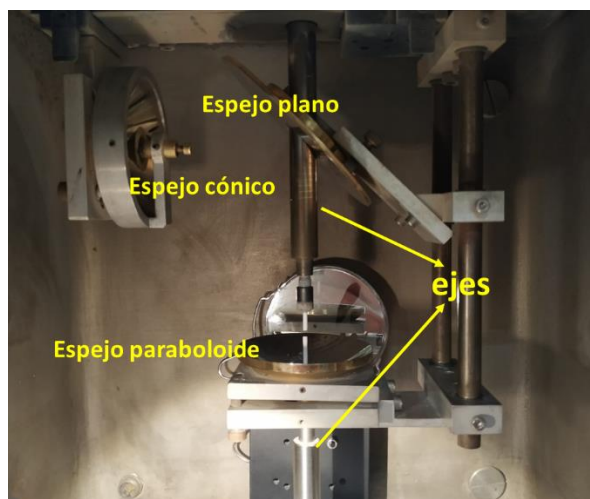


Figura C.2. Interior de la cámara de crecimiento.

Este sistema óptico está formado por tres espejos de cobre recubiertos de oro para aumentar su reflectividad. El haz del láser que entra a la cámara tiene una sección circular que al pasar por el primer espejo de forma cónica se transforma en un anillo. El siguiente espejo es plano y dirige el haz hacia el siguiente espejo. Este último espejo es paraboloide y focaliza el haz alrededor de la muestra cilíndrica como se ve en la **Figura C.3**, produciendo un calentamiento localizado con gradientes térmicos muy pronunciados entre fundido y sólido.

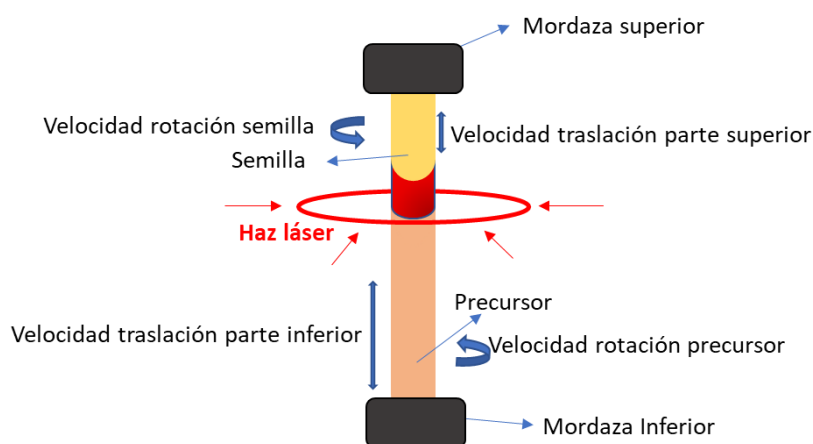


Figura C.3. Focalización del haz del láser y movimientos empujados en el crecimiento de las muestras.

El equipo también está dispuesto de un ordenador con software que permite controlar de forma independiente los movimientos de traslación y rotación de los ejes. También dispone de un monitor conectado a una cámara con el que se puede observar y controlar el crecimiento de la muestra dentro de la cámara de crecimiento.

El crecimiento se realiza en varias etapas. Una primera a la que se la va a denominar estiramiento, con la que se pretende densificar y disminuir del diámetro inicial del precursor cerámico, así como corregir posibles desalineamientos de las cerámicas. En caso de que se quiera obtener un precursor muy largo y con poco diámetro, por ejemplo, para ensayos de flexión, se pueden hacer varios estiramientos sucesivos. La etapa final corresponde a la de crecimiento, en la que el material vuelve a fundir y solidificar ya con su microestructura final y

controlada. Generalmente se realiza con la zona fundida moviéndose en dirección ascendente para evitar la presencia de burbujas del fundido en la intercara de solidificación.

Una de las ventajas de esta técnica asistida por láser es que se puede controlar el diámetro de los precursores, así como su microestructura, controlando la velocidad de desplazamiento de la zona fundida y con ello la velocidad de enfriamiento. La velocidad y forma del frente de solidificación vienen dadas por la velocidad a la que está sometida la barra y por la presencia o no de rotación. Un tercer parámetro de control es la potencia del haz láser que afecta la longitud de la zona fundida [52][53].

D. ANEXO . Corte y preparación de muestras para su caracterización

Para el corte de las muestras se utiliza una cortadora Accutom-50 usando mostrada en la **Figura D.1** y discos de diamante. La cortadora permite elegir la velocidad de corte y dispone de unos ejes con los que mover la mordaza con la que se sujeta la muestra.



Figura D.1. Cortadora Accutom-50.

Para poder sujetar la muestra en la mordaza de la cortadora, se pegan con cera las muestras a unos soportes metálicos. Estos soportes serán los que se coloquen en las mordazas de la cortadora. Una vez que se tiene posicionada la muestra se realizan cortes en las zonas seleccionadas. Para despegar las muestras de los soportes se les aplica calor para que la cera funda. Las muestras se limpian con acetona para eliminar los restos de cera.

Después se embuten los discos cortados en unos soportes metálicos de aluminio. Para ello, se realizan perforaciones sobre la superficie de estos soportes intentando que sean de las mismas dimensiones que las muestras a embutir. El siguiente paso es fijar los discos en los soportes metálicos con la ayuda de una resina polimérica que endurece una vez seca, quedando los discos fijos.

Una vez seca, se lija la superficie de la muestra con lijas de carburo de silicio. Para que no queden rayas del lijado se realiza una secuencia de lijas de diferentes grosores, empezando por las de mayor grosor. Entre cada lija se cambia el sentido de lijado del soporte. Finalmente se pule la superficie mediante 3 paños sucesivos de pulido y una suspensión de diamante, obteniendo una superficie tipo espejo.

E. ANEXO . Mecanizado láser

El mecanizado láser consiste en la eliminación de material para conseguir la topografía deseada. Mediante la incidencia de un haz láser focalizado sobre la superficie de la muestra y con alta potencia de pulso se produce la ablación del material. La focalización del haz sobre la superficie hace que se concentre una elevada densidad de energía, y al tratarse de pulsos del orden de los nanosegundos la densidad de potencia es suficiente para pasar el material de estado sólido a vapor, con poca afectación térmica del entorno.

Se ha utilizado en este proyecto un láser de estado sólido bombeado por diodos (Nd:YVO₄) pulsado de tipo Q-switch y modelo PowerLine S3 SHG (Rofin, Alemania). Entre sus características destaca que emite en la longitud de onda verde (532 nm), su potencia media máxima es de 2 W, su haz es de tipo gaussiano TEM₀₀, tiene factor de calidad de haz $M^2 < 1,2$ y su frecuencia de repetición está entre 15kHz y 400kHz. Ser de tipo Q-switch le permite generar pulsos muy cortos de hasta 5 ns y de hasta 13 kW por pulso. El láser dispone de una lente de campo plano con distancia focal de 100 mm [54].

El láser está anclado a una mesa que se puede subir o bajar para poder mecanizar dentro o fuera del foco, con ayuda de un elevador lineal de precisión modelo HV 100 (Owis GmbH, Alemania) y de elementos auxiliares manuales, con los que ajustar con más precisión la posición de la muestra (Figura E.1).

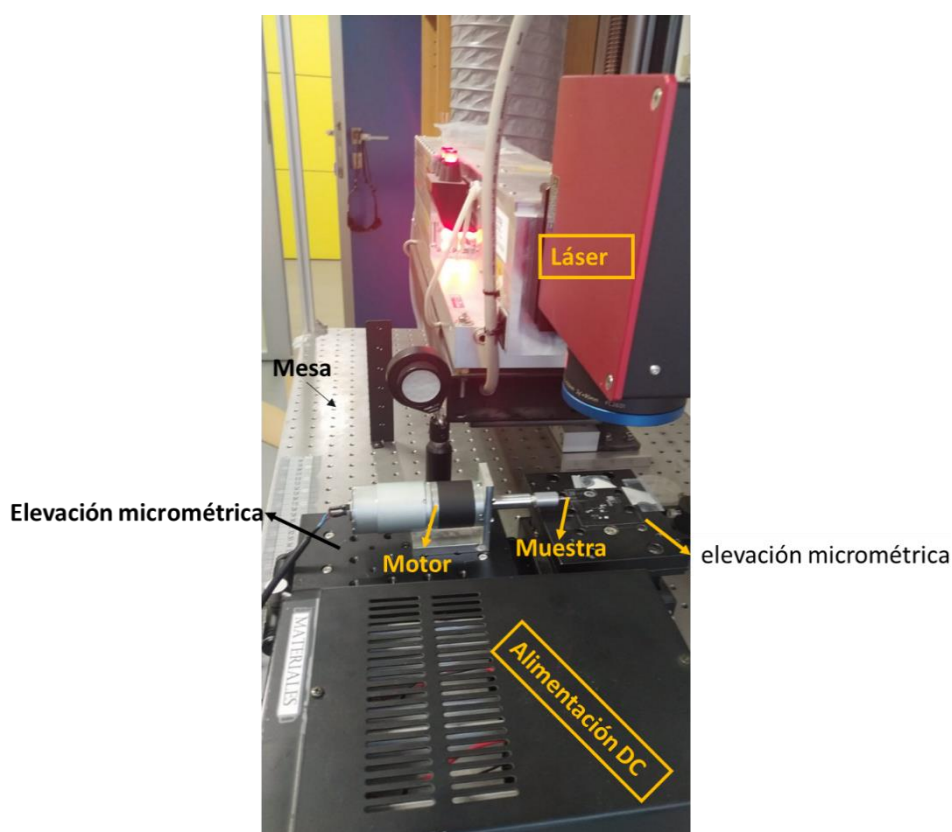


Figura E.1. Equipo utilizado en el mecanizado láser.

Para el mecanizado de las muestras cilíndricas de ZrO₂-CaO se emplea el equipo mostrado en la Figura E.1. Compuesto de un motor que gira con la ayuda de un sistema de alimentación DC, con el que se controla el voltaje y la intensidad, lo que permite controlar la velocidad de giro. En el caso de las pastillas cerámicas de W-TCP no se utilizan ni el motor ni la fuente de alimentación.

Para obtener la geometría del mecanizado para las barras cilíndricas de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, en el área de dibujo del programa VisualLaserMarker se han dibujado rectángulos, ya que partimos de muestras cilíndricas. Para realizar el rectángulo se mide el diámetro de la muestra y la longitud. El movimiento del mecanizado esta dado por dos movimientos, el de traslación del láser y el de rotación de la muestra debido al motor. Para que se genere un mecanizado tipo rosca sobre la muestra, el ancho del rectángulo creado en el área de dibujo es la longitud de una circunferencia $2\pi R$ y la longitud es la longitud de la muestra.

Debido a que todas las muestras menos una se han mecanizado sólo mediante líneas horizontales, los rectángulos se realizan como la **Figura E.2**. Pero para la muestra que se ha mecanizado con líneas primero horizontales y después verticales, se giran 90 grados las líneas del mecanizado horizontal, para poder tener las líneas verticales. Con la opción Hacht se realizan los rellenos de las geometrías para poder tener líneas unas seguidas de otras. También se puede controlar el intercalado de ellas y con la opción % overlap su superposición.

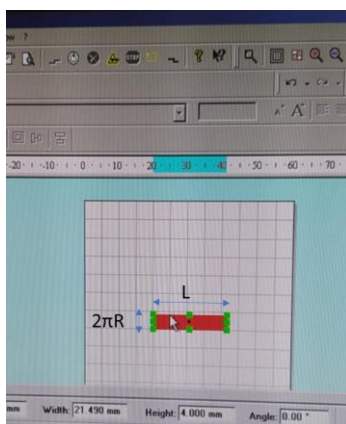


Figura E.2. Dimensiones de la geometría empleada en área de dibujo.

Para la obtención de la geometría del mecanizado para las pastillas cerámicas de W-TCP, se diseñó un círculo en el área de dibujo del programa VisualLaserMarker y se rellenoó con líneas en sentido horizontal. En este caso no se necesita el motor, simplemente se colocó sobre una plataforma elevadora con control de micrométrico de la altura situada debajo del cabezal del sistema láser.

E.1. Rendimiento del láser utilizado en el mecanizado

El rendimiento del láser de tipo Q-switch utilizado en el mecanizado de muestras, se ha determinado por la cantidad de material eliminado en un periodo de tiempo. Para ello los pasos a seguir son los siguientes:

- 1° Se ha de pesar la muestra antes de del mecanizado.
- 2° Se mecanizan las muestras. Importante anotar el tiempo que ha tardado en finalizar el mecanizado.
- 3° Limpiar la muestra con acetona para que material depositado después del mecanizado no quede sobre esta y falsee el peso de la muestra.
- 4° Se pesan las muestras después del mecanizado, para obtener la cantidad de material eliminado.

La muestra utilizada ha sido una muestra de composición eutéctica $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ previamente crecida por solidificación direccional por LFZ, con velocidad de traslación de 100 mm/h y velocidad de rotación de 25 rpm.

Las condiciones del mecanizado se han obtenido de un grupo de investigación que ha realizado estudios sobre membranas de YSZ, con el mismo equipo utilizado en este trabajo [55]. Estas condiciones se muestran en la **Tabla E.1**.

Frecuencia (KHz)	Intensidad (A)	velocidad del haz (mm/s)	Separación entre líneas (mm)
15	7,5	150	0,01

Tabla E.1. Condiciones del mecanizado utilizadas [55].

El mecanizado se ha realizado mediante el diseño de rectángulos rellenos de líneas, en el área de dibujo con las mismas dimensiones de longitud y anchura que las muestras cilíndricas.

El primer mecanizado se ha llevado a cabo 0,4 mm por debajo de la distancia de foco ya que los mismos autores de la investigación anterior, obtenían el triple de rendimiento, para esta distancia focal debido a que está dentro de la zona de ablación del material y el haz del láser focaliza en una mayor superficie de la muestra, causando una mayor eliminación del material. El segundo mecanizado se ha realizado a la distancia focal de aproximadamente de 128 mm (127,6 mm) respecto al cabezal del láser, que corresponde al mecanizado dentro de foco. Los resultados de ambos mecanizados se muestran en la **Tabla E.2**.

	Peso inicial (mg)	tiempo de mecanizado(s)	Peso final (mg)	Diferencia peso (g)	Rendimiento en mg/min
Fuera foco (127,6 mm)	272,58	45,225	271,98	0,6	0,796
Dentro foco (128 mm)	271,98	45,194	271,7	0,28	0,372

Tabla E.2. Rendimientos (mg/min) de los mecanizados fuera y dentro de foco.

Se ha obtenido una mayor eliminación de material para el mecanizado fuera de foco, aunque no tan alto como el que obtienen los autores del estudio nombrado anteriormente, en el cual obtienen un rendimiento de 3.66 mg/min [55]. Pero sí que se obtiene una relación entre los dos rendimientos, en la que el rendimiento fuera de foco es 2,14 mayor que el de fuera de foco.

F. ANEXO. Fusión superficial por láser

Para fundir la superficie de los diferentes materiales cerámicos en forma de pastillas se ha realizado un tratamiento superficial mediante láser.

Para ello se ha empleado un láser de CO₂ Slab excitado por radiofrecuencia, de la marca Easy Laser modelo Marcatex 250 Flexi V5. Este sistema de láser consta de dos unidades. Una unidad láser con un haz de polarización lineal, con longitud de onda 10,5 μm , factor de calidad $M^2 < 1,2$, frecuencias de pulso de hasta 10 kHz y potencia nominal de 200 W.

La otra unidad de la que dispone es de una unidad de control que se compone por un ordenador con el que mediante un software llamado Easy Mark de los mismos fabricantes, se pueden realizar las geometrías del marcaje que se deseen y controlar los parámetros del proceso.

El sistema láser está conectado a un refrigerador y dispone de un limitador de altura, con el que se puede regular la distancia del láser a la muestra. Debajo de la lente del láser se posiciona un horno con el que se pueden precalentar muestras antes de tratarlas. El equipo se muestra en la **Figura F.1.**

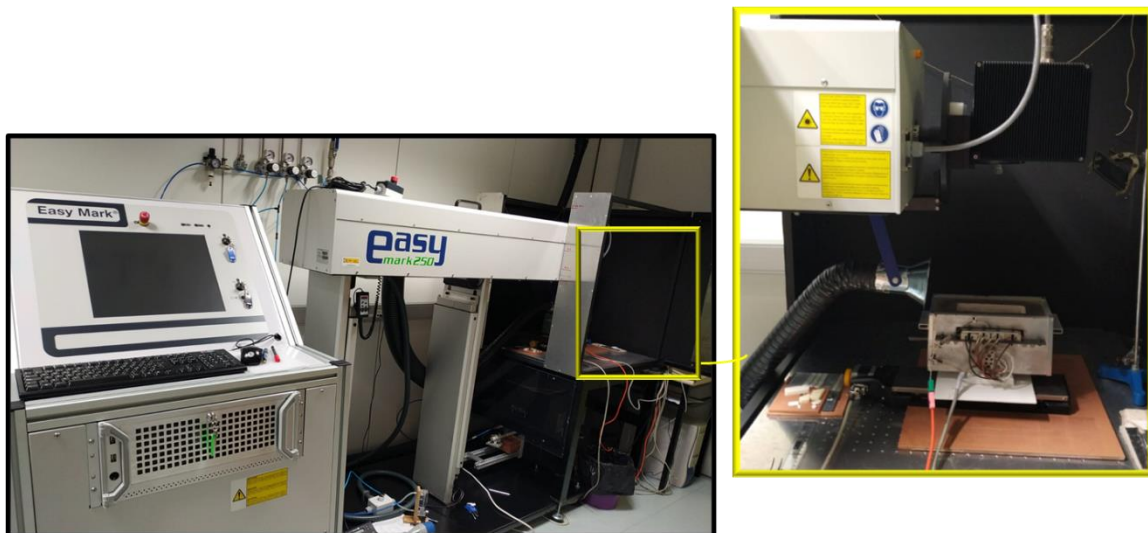


Figura F.1. Equipo utilizado en el tratamiento de fusión superficial.

En este trabajo se han tenido que buscar los parámetros del láser óptimos como una distancia focal, una geometría y un espesor de capa fundida adecuada, para ello se han realizado diferentes pruebas. A continuación, se van a ir especificando los parámetros y geometrías utilizadas para la fusión superficial de las pastillas cerámicas:

- La distancia del láser a la muestra para estar justo dentro de foco serían aproximadamente 34 cm, pero en las pruebas realizadas se ha obtenido que teniendo la muestra a 32 cm (fuera de foco) del cabezal láser, se obtienen los resultados óptimos, con lo que esta va a ser la distancia del láser a la muestra empleada.
- Para formar la capa fundida del material, en el área de dibujo del programa Easy Mark se han realizado circunferencias de diámetro un poco superior al de la muestra con diferentes inclinaciones en el relleno y superpuestas. El relleno de los círculos son líneas que van desde los 0 a los 150 grados de inclinación, haciendo que la geometría final sea una circunferencia rellena totalmente. En la **Figura F.2** se muestra cómo se forma la geometría final.

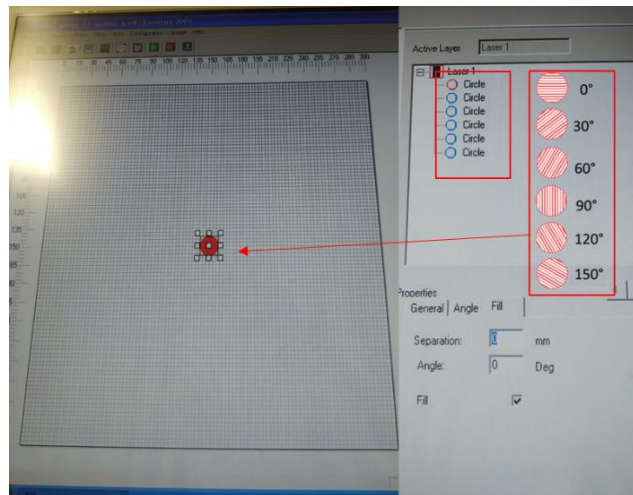


Figura F.2. Geometría para el tratamiento láser de pastillas.

- Los parámetros del láser que se pueden controlar son los que se describen a continuación y permiten ajustar la potencia aplicada:
 - **Duty cycle (%)**. Representa el porcentaje de tiempo que el láser está encendido durante un ciclo de tiempo. Si se aumenta este parámetro aumenta la potencia ya que se consiguen anchos de pulso mayores y tiempos de desactivaciones menores. Este parámetro no puede exceder del 50%.
 - **Frecuencia (KHz)**. Determina el número de pulsos láser que se generan cada segundo. A frecuencias bajas, ocurren periodos de activación largos del láser con lo que se obtienen picos máximos de potencia.
 - **Velocidad de marcaje (m/sec)**. Cuanto menor sea, más tiempo va a estar expuesta la muestra al láser, con lo que va a aumentar la energía depositada sobre la muestra y, por tanto, el espesor de la capa resolidificada.
 - Otros parámetros que se van a utilizar son la **velocidad entre saltos del láser (m/sec)** y el **retardo entre marcajes (μs)**, pero ambos van a ser los mismos para todos los tratamientos láser, 4.0009 m/sec y 200 μs respectivamente. Los demás parámetros del láser van a estar a cero.

G. ANEXO. Preparación del suero fisiológico artificial (SFA)

Para la realización de los ensayos de bioactividad se ha seguido el protocolo de Kokubo, para ello se ha fabricado suero fisiológico artificial. Dependiendo del ensayo se han dejado las muestras entre 2 y 4 semanas sumergidas en el SFA.

La composición de SFA se muestra en la **Tabla G.1**, y es la propuesta por el Comité Técnico ISO/TC150 de la Organización Internacional de la Estandarización como medio para ensayos in vitro en la determinación de la bioactividad de los materiales sintéticos ensayados [56].

Componente	Cantidad (g)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,1525
Na ₂ SO ₄	0,0355
CaCl ₂	0,1387
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,1141
KCl	0,1184
NaHCO ₃	0,1764
NaCl	3,9973

Tabla G.1. Cantidad (g) de los componentes para la preparación de 500 ml de SFA.

A los componentes de la **Tabla G.1**, se les añade 500 ml de agua destilada. Una vez mezclados a la temperatura de 37 °C (temperatura similar a la corporal), se le añade 3,023 g de (HOCH₂)₃CNH₂ que es el tris(hidroximetil)aminometano que tiene función de tampón y hace que el pH de la mezcla sea sobre 10 (muy básico). Para ajustar el pH de la mezcla se añade HCl, hasta obtener un pH neutro, entre 7,2 y 7,4 [52]. A este pH la solución es transparente y se mantiene estable sin observarse la formación de precipitados. La solución se mantiene en bote de polipropileno para evitar que reaccione con el vidrio.

H. ANEXO. Preparación de la disolución W-TCP

Para conseguir la disolución de W-TCP con la que poder realizar el recubrimiento por “dip-coating” de los núcleos cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, el procedimiento seguido y orden es el siguiente:

- i. En un vaso de precipitados de cristal, se añaden el etanol y el dispersante, el cual se añade para disminuir la velocidad de sedimentación. Para mezclarlos bien, se introduce un núcleo magnético (imán) dentro del vaso de precipitados ya que se va a mezclar por agitación magnética. El vaso de precipitados se coloca dentro de un recipiente rectangular de cristal lleno de agua y se añaden también unos hielos para enfriar el agua. Después todo se coloca sobre una placa que genera un campo magnético haciendo que el núcleo gire mezclando el etanol con el dispersante.
- ii. Una vez que lleva un rato mezclándose, se procede poco a poco a añadir los polvos de W-TCP, sin dejar de mezclar para intentar que no se generen aglomerados.
- iii. Una vez añadidos todo el W-TCP se deja unos minutos a que se integre lo mejor posible todo en la placa de agitación magnética.
- iv. Para eliminar lo máximo posible los aglomerados que quedan en el fondo del vaso de precipitados, se utiliza una máquina de ultrasonidos para romperlos. Se programan periodos de 15 segundos hasta llegar a los 2 minutos o 2 minutos y medio.
- v. Ahora que quedan menos aglomerados se añade el PVB, el cual es un compuesto químico en forma de resina que mejora la unión.
- vi. Para que se mezcle todo homogéneamente se vuelve a colocar el núcleo en el vaso de precipitados y este dentro del recipiente, con el propósito de realizar la mezcla por agitación magnética como anteriormente.
- vii. Si quedan grumos o aglomerados se puede volver a utilizar los ultrasonidos.
- viii. Por último, la disolución se deja reposar en un torno rotatorio (**Figura H.1**), hasta que se desee utilizar.



Figura H.1. Torno rotatorio en el que se dejan reposar las disoluciones.

I. ANEXO. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica que permite obtener imágenes a partir de un haz de electrones, de menor longitud de onda que la luz visible. Por ello, su resolución es mucho mayor que la de la microscopía óptica.

Con esta técnica se obtienen separaciones entre detalles inferiores a un nanómetro y al tener una buena profundidad de campo, se pueden observar nítidamente los acabados superficiales de muestras.

La imagen de la muestra se obtiene al ser impactada por un haz de electrones acelerado, el cual es focalizado por una serie de lentes electromagnéticas. El barrido sobre la muestra se realiza gracias a unas lentes deflectoras que permiten controlar la posición del haz. Al interaccionar el haz de electrones con la muestra, ésta emite electrones que son recogidos por una serie de detectores. Estas señales detectadas ofrecen independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra.

El SEM que se utiliza en este trabajo se encuentra en el Servicio de Microscopia Electrónica de Barrido de la Universidad de Zaragoza. Se trata de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de punta caliente (FESEM), Carl Zeiss Merlin (Alemania). Con este equipo también se pueden identificar las fases y composiciones químicas de las muestras ya que dispone de detector EDX (Energía Dispersiva de rayos X). Esta técnica se basa en el análisis de los fotones de rayos X emitidos por las muestras[53], [54].

J. ANEXO. Ensayos de flexión por 3 puntos

En este proyecto se estudian materiales cerámicos y por lo general, la medida de la resistencia mecánica de estos materiales se realiza mediante ensayos de flexión por tres o cuatro puntos debido a la dificultad de ensayarlos a tracción. Su fragilidad dificulta la sujeción de sus extremos en las mordazas utilizadas en los ensayos de tracción-deformación.

Para realizar este ensayo se ha utilizado una Máquina Universal de Ensayos Instron 5565 (Figura J.1), con soportes separados 10 mm y un punto de empuje (ensayo de tres puntos).

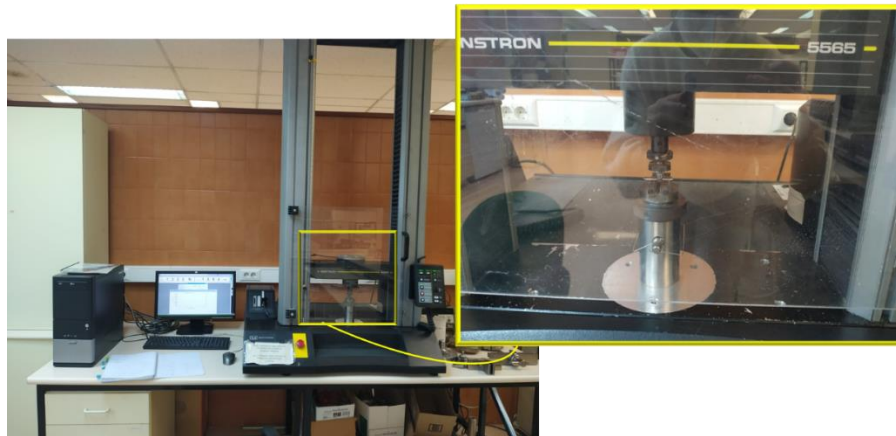


Figura J.1. Máquina Universal de Ensayos Instron 5565 utilizada en los ensayos de flexión por tres puntos.

Los parámetros del ensayo se controlan gracias a un equipo informático conectado a la máquina de ensayos y al software Merlin. El ensayo se realizó con una velocidad de desplazamiento de 0.05mm/min y el registro de datos se hizo cada intervalo de carga de 0,1 N de extensión de 0,1 mm y cada 100 ms de intervalo temporal [53][54].

La expresión utilizada para el cálculo de la resistencia a flexión (σ_f) viene dada por la teoría de resistencia de materiales para fibras de sección circular [57]:

$$\sigma_f = 8 * \frac{P * L}{\pi * d^3}$$

Donde:

- d es el diámetro de la muestra ensayada por la zona de rotura.
- P es la carga aplicada.
- L es la distancia entre los dos apoyos.

En la Figura J.2 se muestra cómo se apoyan las muestras en la máquina de ensayos y a las sollicitaciones que están sometidas. Al aplicar la carga P en el centro de la muestra, la zona superior está sometida a compresión y las inferiores a tracción.

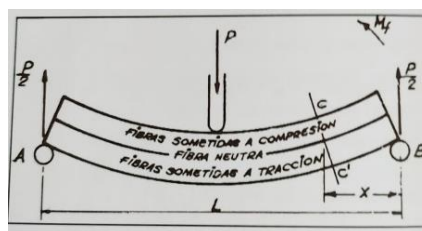


Figura J.2. Disposición de la muestra en la flexión por 3 puntos y sollicitaciones a las que está sometida [57].

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de flexión en cada muestra etiquetados como se ha indicado en apartados anteriores.

En la **Tabla J.1** se muestran los resultados del ensayo de flexión de la muestra MF_1.

MF_1				
Número de ensayo	L(mm)	P (N)	D(mm)	σ_f (MPa)
1	10	20	0,85	829,303
2	10	20,37224	0,9	711,625
3	10	22,06255	0,9	770,670
4	10	23,53255	0,9	822,018
5	10	17,7059	0,85	734,178
6	10	18,0876	0,85	750,005
7	10	16,014	0,85	664,023
8	10	11,20557	0,8	557,319
9	10	18,83916	0,85	781,169
10	10	19,76433	0,9	690,390
11	10	19,70264	0,85	816,973

Tabla J.1. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_1.

En la **Tabla J.2** se muestran los resultados del ensayo de flexión de la muestra MF_2.

MF_2				
Número de ensayo	L(mm)	P (N)	D(mm)	σ_f (MPa)
1	10	1,45	0,95	43,066
2	10	8,032	1,02	192,736
3	10	1,39	0,99	36,480
4	10	2,431	0,98	65,773
5	10	9,6872	1,02	232,454

Tabla J.2. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_2.

En la **Tabla J.3** se muestran los resultados del ensayo de flexión de la muestra MF_3.

MF_3				
Número de ensayo	L(mm)	P (N)	D(mm)	σ_f (MPa)
1	10	8,82	0,83	392,803
2	10	3,345	0,93	105,898
3	10	11,449	0,86	458,366

Tabla J.3. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_3.

En la **Tabla J.4** se muestran los resultados del ensayo de flexión de la muestra MF_4.

MF_4				
Número de ensayo	L(mm)	P (N)	D(mm)	σ_f (MPa)
1	10	4,11578	0,8	204,702
2	10	9,2716	0,82	428,206
3	10	4,5027	0,82	207,956
4	10	2,088	0,77	116,466
5	10	3,77	0,78	202,301

Tabla J.4. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_4.

K. ANEXO. Ensayos de dureza y tenacidad

Los ensayos de dureza Vickers se realizaron sobre las muestras del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, que habían sido previamente preparadas para su observación en microscopía electrónica. Con este ensayo se obtienen los valores de microdureza del material y de puede hacer una estimación indirecta de la tenacidad de fractura (K_{IC}) con el método de la propagación controlada de las grietas superficiales generadas con el indentador.

Se ha utilizado un microdurómetro de la marca Matsuzawa, modelo MXT70 que mediante un indentador de diamante genera una huella al presionar sobre la muestra con una fuerza determinada. El indentador tiene forma piramidal, de base cuadrada con caras opuestas que forman un ángulo de 136° . El rango de las cargas que se pueden emplear en la penetración es de 1 g a 1kg. Para la realización de los ensayos se ha seguido la norma Standard Test Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.

El equipo está conectado a un ordenador que tiene instalado el software dinocapture, con el cual se pueden capturar las huellas de la indentación y medir tanto las diagonales de la huella como las longitudes de las grietas. Ambas medidas son necesarias para obtener la microdureza y la tenacidad del material [52][53].

En este trabajo se han medido las diagonales y las grietas como se muestra en la **Figura K.1**, etiquetadas con L_{1-2} y G_{1-2} respectivamente.

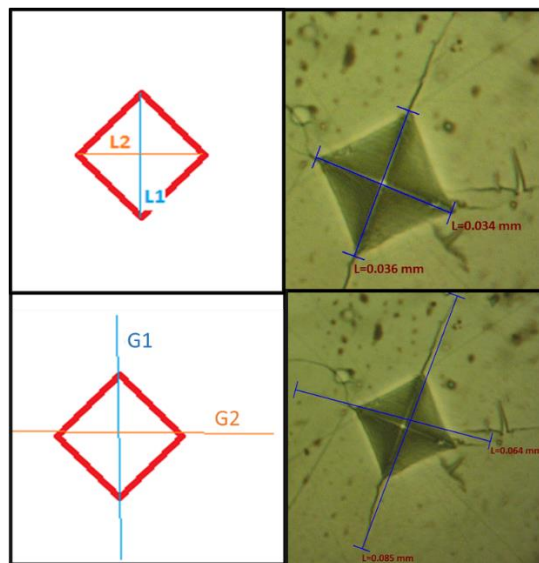


Figura K.1. Diagonales y grietas medidas en las indentaciones.

A partir de las medidas de las dos diagonales, se puede mediante la siguiente expresión obtener los valores de la dureza Vickers:

$$H_v = \frac{P}{S} = 1.8544 \frac{P}{(2d)^2}$$

Donde :

- H_v es el valor de la dureza Vickers en MPa.
- P es el valor de la carga aplicada en N.
- S es la superficie de la huella

- 2d equivale al valor promedio de las diagonales de la huella (la mitad de L_1+L_2).

Para calcular la tenacidad experimentalmente hay dos configuraciones de la geometría por las que se puede obtener la tenacidad [57].

- La geometría radial o de Palmqvist.
- Geometría media radial o semicirculares.

Para determinar si la grieta es de un tipo u otro se tiene en cuenta el siguiente criterio [58] (ver **Figura K.2**):

$$\begin{cases} \text{Si } \frac{c}{d} \leq 2,5 \text{ grieta Palmqvist.} \\ \text{Si } \frac{c}{d} > 2,5 \text{ grieta media – radial.} \end{cases}$$

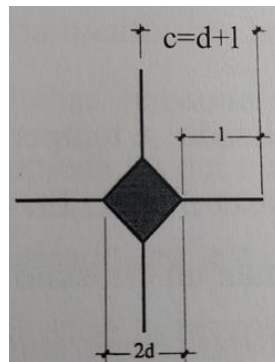


Figura K.2. Medidas en la huella para obtener la tenacidad [57].

Las expresiones utilizadas son las siguientes:

$$\text{Palmqvist } K_{IC} = 0,035 * \left(\frac{H_v}{E}\right)^{-2/5} * \left(\frac{l}{d}\right)^{-1/2} * H_v * d^{1/2} * \phi^{-3/5}$$

$$\text{Media – radial } K_{IC} = 0,016 * \left(\frac{E}{H_v}\right)^{1/2} * \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$$

Donde :

- H_v es la dureza Vickers
- E es módulo elástico
- P es carga aplicada
- d es semi diagonal
- l es longitud grieta, es decir, la mitad del promedio de G_1 y G_2 (etiquetado como G), menos la semi diagonal.
- c se obtiene como se indica en la **Figura K.2**, sumando la semi diagonal y la longitud de la grieta.
- ϕ : factor numérico cuyo valor es del orden de 3.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de dureza y tenacidad en los ensayos realizados para cada muestra. También muestran los valores medidos de la diagonal media (2d), la longitud de grieta media (G), c, l, c/d y el método utilizado para el cálculo de la tenacidad. En los ensayos que no hay medidas de tenacidad es que no se generaba grieta y en los casos que se han realizado pocos ensayos, es debido a que la muestra tenía menor tamaño y no se han podido realizar más.

Las muestras están etiquetadas como se han indicado en los apartados de resultados. El módulo de elasticidad es el calculado en este trabajo (226,31 GPa).

En la **Tabla K.1** se muestran los resultados de dureza y tenacidad de la muestra MC_1 utilizando una carga de 4,5 N.

MC_1								
	2d(mm)	HV(Mpa)	G (m)	c(m)	l(m)	c/d	metodo	K_IC (MPa*m ^{1/2})
1	0,0345	7634,161	7,1500E-05	3,5750E-05	1,8500E-05	2,072	palmqvist	2,388
2	0,0350	7417,600	7,4500E-05	3,7250E-05	1,9750E-05	2,129	palmqvist	2,488
3	0,0355	7210,125	7,4500E-05	3,7250E-05	1,9500E-05	2,099	palmqvist	2,398
4	0,0350	7417,600	8,0000E-05	4,0000E-05	2,2500E-05	2,286	palmqvist	2,835
5	0,0350	7417,600	8,9000E-05	4,4500E-05	2,7000E-05	2,543	media-radial	1,459
6	0,0365	6820,462	7,7000E-05	3,8500E-05	2,0250E-05	2,110	palmqvist	2,376
7	0,0350	7417,600	8,0500E-05	4,0250E-05	2,2750E-05	2,300	palmqvist	2,866
8	0,0370	6637,370	9,1500E-05	4,5750E-05	2,7250E-05	2,473	palmqvist	3,124
9	0,0340	7860,346	7,7500E-05	3,8750E-05	2,1750E-05	2,279	palmqvist	2,879
10	0,0355	7210,125	8,9500E-05	4,4750E-05	2,7000E-05	2,521	media-radial	1,467

Tabla K.1. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m^{1/2}) de la muestra MC_1.

En la **Tabla K.2** se muestran los resultados de dureza y tenacidad de la muestra MC_2 utilizando una carga de 4,5 N.

MC_2								
	2d(mm)	HV(Mpa)	G (m)	c(m)	l(m)	c/d	metodo	K_IC (MPa*m ^{1/2})
1	0,0355	7173,577	7,8500E-05	3,9250E-05	2,1500E-05	2,211	palmqvist	2,636
2	0,0360	6975,694	8,6000E-05	4,3000E-05	2,5000E-05	2,389	palmqvist	2,993
3	0,0345	7595,463	6,9500E-05	3,4750E-05	1,7500E-05	2,014	palmqvist	2,252
4	0,0340	7820,502	8,3000E-05	4,1500E-05	2,4500E-05	2,441	palmqvist	3,233
5	0,0335	8055,692	7,1500E-05	3,5750E-05	1,9000E-05	2,134	palmqvist	2,571
6	0,0345	7595,463	8,6500E-05	4,3250E-05	2,6000E-05	2,507	media-radial	1,505
7	0,0355	7173,577	8,9000E-05	4,4500E-05	2,6750E-05	2,507	media-radial	1,483
8	0,0360	6975,694	9,2500E-05	4,6250E-05	2,8250E-05	2,569	media-radial	1,420
9	0,0345	7595,463	8,9000E-05	4,4500E-05	2,7250E-05	2,580	media-radial	1,442
10	0,0345	7595,463	1,0950E-04	5,4750E-05	3,7500E-05	3,174	media-radial	1,056

Tabla K.2. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m^{1/2}) de la muestra MC_2.

En la **Tabla K.3** se muestran los resultados de dureza y tenacidad de la muestra MF_1 utilizando una carga de 9,8 N.

MF_1								
	2d (mm)	HV(MPa)	G (M)	C(m)	l(m)	c/d	metodo	Tenacidad (MPa*m ^{1/2})
1	0,0515	6851,963	0,00010	0,00005175	0,000026	2,010	palmqvist	2,575
2	0,0520	6720,828	0,00009	0,00004575	0,00001975	1,760	palmqvist	1,924
3	0,0520	6720,828	0,00009	0,00004525	0,00001925	1,740	palmqvist	1,875
4	0,0500	7269,248	0,00010	0,000048	0,000023	1,920	palmqvist	2,395
5	0,0510	6986,974	0,00010	0,000048	0,0000225	1,882	palmqvist	2,265
6	0,0510	6986,974	0,00009	0,00004725	0,00002175	1,853	palmqvist	2,190
7	0,0520	6720,828	0,00009	0,000046	0,00002	1,769	palmqvist	1,948
8	0,0515	6851,963	0,00010	0,000049	0,00002325	1,903	palmqvist	2,303
9	0,0520	6720,828	0,00009	0,0000445	0,0000185	1,712	palmqvist	1,802
10	0,0510	6986,974	0,00010	0,000051	0,0000255	2,000	palmqvist	2,568
11	0,0510	6986,974	0,00009	0,000045	0,0000195	1,765	palmqvist	1,963
12	0,0490	7568,980	0,00009	0,00004525	0,00002075	1,847	palmqvist	2,236
13	0,0505	7126,015	0,00008	0,000042	0,00001675	1,663	palmqvist	1,715
14	0,0525	6593,422	0,00012	0,000058	0,00003175	2,210	palmqvist	3,043
15	0,0500	7269,248	0,00012	0,00005775	0,00003275	2,310	palmqvist	3,410
16	0,0500	7269,248	0,00012	0,00006	0,000035	2,400	palmqvist	3,645
17	0,0535	6349,243	0,00013	0,00006325	0,0000365	2,364	palmqvist	3,388
18	0,0505	7126,015	0,00010	0,00005225	0,000027	2,069	palmqvist	2,765
19	0,0520	6720,828	0,00013	0,000063	0,000037	2,423	palmqvist	3,605
20	0,0520	6720,828	0,00011	0,00005725	0,00003125	2,202	palmqvist	3,044

Tabla K.3. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m^{1/2}) de la muestra MF_1.

En la **Tabla K.4** se muestran los resultados de dureza la muestra MF_2, ya que no se han generado grietas tras las indentaciones. La carga aplicada es de 9,8 N.

MF_2		
	2d (mm)	HV(MPa)
1	0,0504	7148,737
2	0,0488	7623,402
3	0,0480	7897,612
4	0,0497	7366,781
5	0,0502	7211,143
6	0,0510	6985,953
7	0,0520	6713,196
8	0,0521	6706,631

Tabla K.4. Resultados de dureza (MPa) de la muestra MF_2.

En la **Tabla K.5** se muestran los resultados de dureza y tenacidad de la muestra MF_3 utilizando una carga de 9,8 N.

MF_3								
	2d (mm)	HV(MPa)	G (M)	C(m)	l(m)	c/d	metodo	Tenacidad (MPa*m ^{1/2})
1	0,0511	6972,026	0,00012	5,9076E-05	3,3549E-05	2,314	palmqvist	2,238
2	0,0506	7093,849	0,00011	5,4998E-05	2,9691E-05	2,173	palmqvist	2,383
3	0,0540	6227,640	0,00009	4,3306E-05	1,6296E-05	1,603	palmqvist	3,175
4	0,0509	7016,823	0,00013	6,3239E-05	3,7793E-05	2,485	palmqvist	2,110
5	0,0507	7073,742	0,00011	5,6634E-05	3,1291E-05	2,235	palmqvist	2,321
6	0,0567	5647,043	-	-	-	-	-	-

Tabla K.5. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m^{1/2}) de la muestra MF_3.

En la **Tabla K.6** se muestran los resultados de dureza y tenacidad de la muestra MF_4 utilizando una carga de 9,8 N.

MF_4								
	2d (mm)	HV(MPa)	G (m)	c(m)	l(m)	c/d	metodo	Tenacidad (MPa*m ^{1/2})
1	0,0524	6615,726	0,00013	6,3725E-05	3,7519E-05	2,432	palmqvist	2,105
2	0,0530	6460,847	0,00013	6,3238E-05	3,672E-05	2,385	palmqvist	2,123
3	0,0521	6695,454	0,00014	7,0951E-05	4,4902E-05	2,724	media-radial	1,525
4	0,0502	7212,434	0,00010	5,0984E-05	2,5885E-05	2,031	palmqvist	2,556
5	0,0554	5926,852	-	-	-	-	-	-
6	0,0525	6597,616	-	-	-	-	-	-
7	0,0531	6445,186	0,00011	5,5519E-05	2,8969E-05	2,091	palmqvist	2,390
8	0,0518	6768,410	0,00009	4,4479E-05	1,857E-05	1,717	palmqvist	2,999
9	0,0541	6219,361	-	-	-	-	-	-
10	0,0546	6096,802	-	-	-	-	-	-

Tabla K.6. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m^{1/2}) e la muestra MF_4.

L. ANEXO . Análisis de la topografía superficial con el Microscopio Confocal

La microscopía óptica es una técnica empleada para la magnificación de una imagen mediante la luz visible. Su resolución está comprendida entre 390 nm y 750 nm ya que está limitada por la longitud de onda de la luz visible.

El microscopio confocal cuenta con una fuente que emite un haz de luz que incide sobre la muestra y se refleja atravesando la lente objetivo. Luego este haz atraviesa unas aperturas confocales que solo permiten el paso de la luz que proviene de los puntos de la superficie de la muestra que se encuentran enfocados, haciendo que estas sean las únicas zonas visibles.

En este trabajo la topografía y el perfil de las superficies antes y después de mecanizar o realizar algún procedimiento superficial se analizó con un microscopio confocal Nikon Sensofar Plμ2300 (Japón), mostrado en la **Figura L.1**. El dispositivo dispone de varios objetivos ópticos de x10,x20,x50 y x100, con resolución lateral de hasta 0,16 μm en los ejes x e y, y de 0,2 μm en el eje z [54].



Figura L.1. Microscopio confocal y equipo utilizado en la medida de la rugosidad.

El microscopio está conectado a un ordenador con el software plμ, con el que se pueden obtener y analizar los mapas tridimensionales de la topografía. El software permite obtener la perfilometría de distintas zonas de la muestra generando gráficos de la rugosidad. Para enfocar la imagen y poder obtener la topografía el microscopio está conectado a un joystick con el que se puede subir o bajar el cabezal del microscopio.

M. Cultivos bacterianos

Para cuantificar la formación de biofilms sobre las distintas superficies, primariamente, se han cepas de *Streptococcus*. Estas cepas han sido crecidas en medios de cultivo sólido Todd XX a 37°C en una atmósfera con 5% de CO₂. Posteriormente, se preparó una suspensión bacteriana que se ajustó a una densidad óptica de 0,1 a 600 nm y se incubó en medio líquido Todd-Hewitt (TH, Oxoid) durante 5-6 horas hasta que el cultivo alcanzó una densidad óptica de 1,0. A continuación, 2-3 ml de suspensión bacteriana se inocularon en placas Petri estériles las cuales contuvieron discos aproximadamente de 1 cm², cubiertos con suspensión bacteriana. Las placas se incubaron a 37°C durante 24 h. Las pastillas cerámicas fueron lavadas con agua destilada. Las bacterias adheridas a la superficie superior de las pastillas fueron recogidas con un hisopo de algodón, resuspendidas en medio TH y diluidas de forma seriada. Las bacterias de cada dilución fueron propagadas sobre el medio sólido TH y se realizó un recuento de unidades formadoras de colonias al día siguiente. El tipo de placa en la que se realizan los ensayos se muestra en la **Figura M.1.**



Figura M.1. Placa en la que se realizan los cultivos.

Las bacterias vivas, unidas a las pastillas cerámicas, han sido extraídas mediante métodos físicos, y se ha realizado el recuento mediante el método de las Unidades Formadoras de Colonias y expresado como unidades formadoras de colonia / cm².

N. ANEXO. Caracterización de dientes humanos

Debido a que en este proyecto se quiere estudiar un posible material que sustituya a los dientes humanos, se han analizado muestras de dientes reales, mediante análisis SEM.

El diente humano se compone de esmalte, dentina, cemento y pulpa (Figura N.1). Los tres primeros componentes son los que constituyen el elemento duro del diente y los que le proporcionan las propiedades mecánicas.

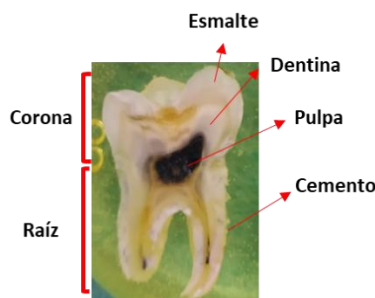


Figura N.1. Componentes del diente.

En este proyecto se han estudiado el esmalte y la dentina. De estas dos estructuras la más dura es el esmalte y es el tejido más mineralizado del cuerpo humano, teniendo un 96% en peso de material inorgánico y 4% en peso de material orgánico y agua. La dentina tiene un 70 % en peso de material inorgánico. Este material inorgánico está compuesto principalmente por un fosfato de calcio relacionado con la hidroxiapatita hexagonal [59]. Para poder comprobar la diferencia de la microestructura y propiedades del esmalte y la dentina, en la Figura N.2, se muestran las microestructuras de ambas. Se puede observar, que la microestructura del esmalte tiene forma similar a las escamas de pez, debido a la orientación de los cristales de hidroxiapatita que lo componen. En cambio, la dentina está formada por tubos o poros que irradian desde el interior hasta el exterior de la dentina ya sea para comunicarse con el esmalte o con el cemento.

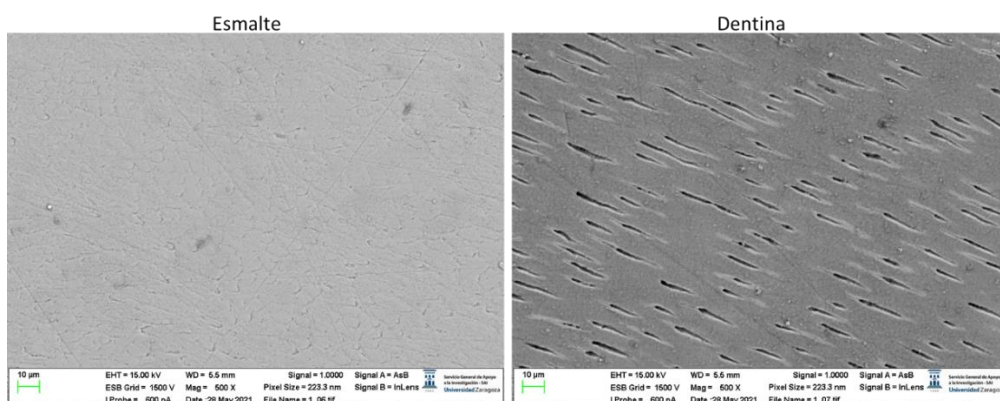


Figura N.2. Imágenes SEM del esmalte dental (izquierda) y de la dentina (derecha).

En la Figura N.3, se puede ver la muestra analizada, la cual está compuesta de una sección transversal de un molar, una longitudinal de otro y una sección transversal de un canino, el cual tenía un trozo de hueso de la mandíbula pegado al ser extraído y es interesante su estudio para ver si difiere del diente. La zona oscura en la muestra se debe al pulido, pero no tiene relevancia en el análisis.



Figura N.3. Muestras de dientes analizadas .

Aunque la muestra esta recubierta con carbono para poder realizar el análisis químico, también es un componente presente en el diente, por ello se ha mantenido en el análisis. Los resultados de este elemento no van a ser cuantitativos, pero sí sirven para hacerse una idea de su presencia a lo largo de la zona estudiada, ya que el recubrimiento de carbono es una capa homogénea sobre la muestra, es decir como una sábana, por lo que no puede absorberse por los poros presentes en la muestra. Otro detalle a tener en cuenta es que la resina tiene cloro, con lo que el análisis de este elemento solo sirve para diferenciar la composición en las diferentes partes del diente y no para cuantificar.

En la **Figura N.4** se muestra la imagen SEM de la sección longitudinal del molar, a la altura de la zona de la corona. Mediante una línea a lo a lo largo del esmalte y la dentina, se ha realizado un análisis químico en % atómico de la tendencia de los elementos presentes. Se obtiene que los elementos presentes en ambas regiones del diente estudiado son oxígeno (O), sodio (Na), magnesio(Mg), carbono (C), cloro (Cl), fósforo (P) y calcio (Ca).

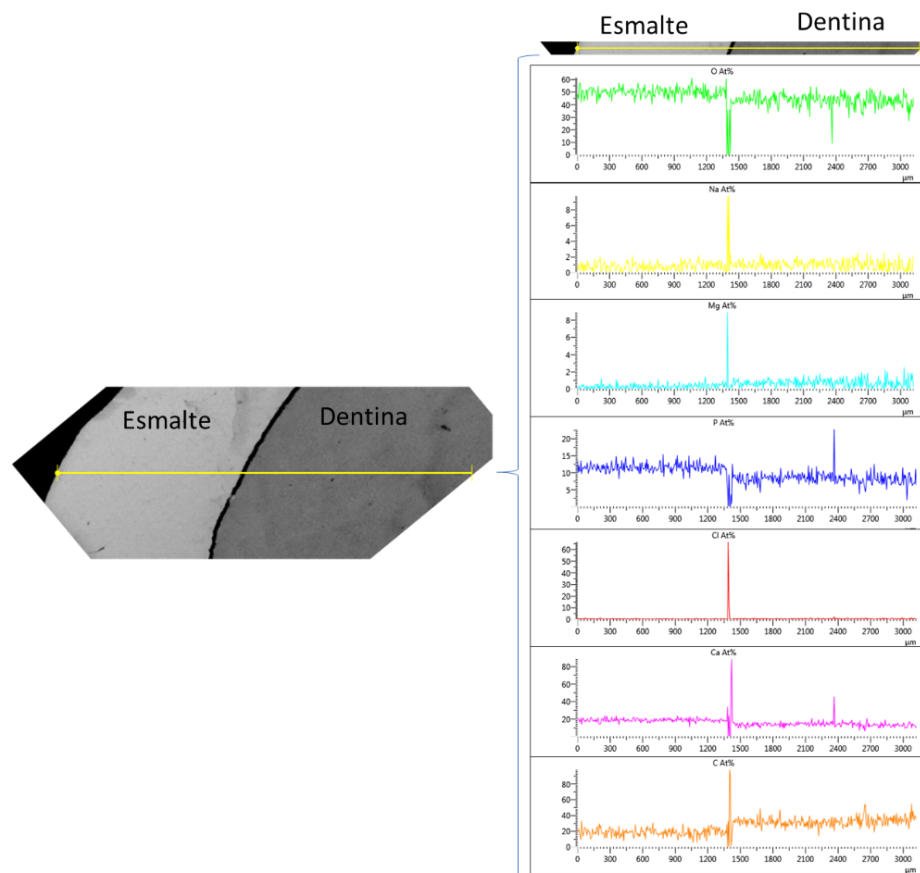


Figura N.4. Imagen SEM de la sección longitudinal del molar y análisis químico desde el esmalte hasta la dentina.

Se observa que, si se analiza la composición desde el esmalte hasta la zona de la dentina, hay una disminución progresiva de O, P y Ca. Sin embargo, hay un aumento de Mg y C en la dentina. Este aumento de C en la dentina hace ver que, aunque el diente esta recubierto de C, hay mayor % atómico en esta zona. Elementos como el Na y el Cl permanecen más constantes a lo largo de toda la zona estudiada. Estos resultados concuerdan en gran medida con los estudios de varios autores [59], [60].

Se puede ver que en la zona de unión de la dentina y el esmalte hay un hueco, en el que los elementos presentes tienen un pico máximo o mínimo de % atómico, debido a que se quedan atrapados en esa zona elementos de la resina y del pulido.

Se ha realizado el análisis químico, en el diente y el hueso presente en la muestra transversal perteneciente al canino, que se muestra en la **Figura N.5**. En ella se puede ver que en la parte que pertenece al hueso de la mandíbula, se aprecian unos poros bastante grandes por donde circula el riego sanguíneo. La parte externa del hueso (zona 2), tiene una estructura similar a la parte externa del diente (zona 1), que pertenece posiblemente al cemento dental, ya que estamos en la zona de la raíz del diente en contacto con la mandíbula. En la **Tabla N.1**, se recopilan los resultados del análisis químico de todas zonas menos de la 5, debido a que había presencia de impurezas.

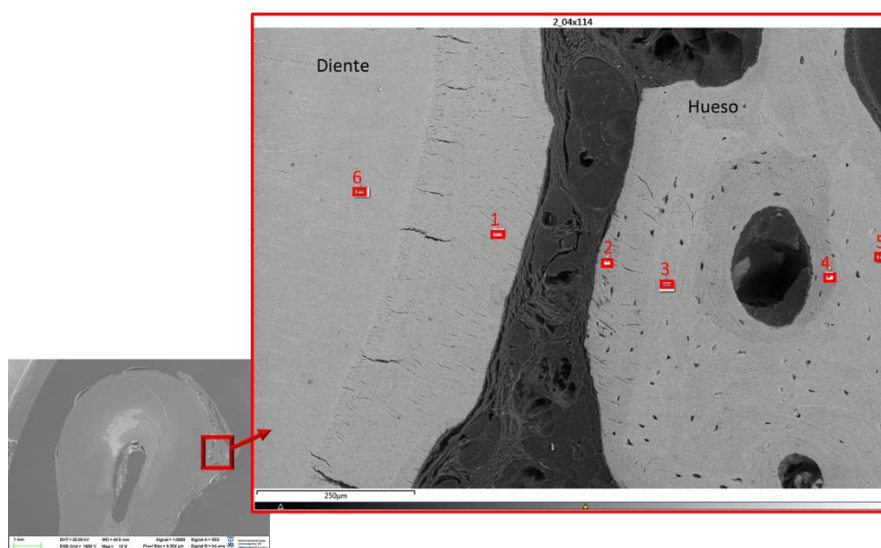


Figura N.5. Imagen SEM de la sección transversal del canino y la porción de hueso unido a él.

% At	C	O	Na	Mg	P	Cl	Ca
1	31,53	45,26	0,68	0,43	8,15	0,21	13,74
2	35,56	41,15	0,62	0,35	8,1	0,16	14,07
3	32,75	43,44	0,7	0,22	8,23	-	14,66
4	36,86	42,13	0,6	0,34	7,15	0,09	12,83
6	28,21	46	0,87	0,82	9,15	0,2	14,74

Tabla N.1. Análisis químico la sección transversal del canino y la porción de hueso unido a él.

La zona 1 (cemento dental) perteneciente al diente y la zona 2 perteneciente al hueso, tienen una composición bastante similar, debido a que son zonas muy cercanas la una de la otra.

En el diente, alejarse de la zona externa aumenta el Na, Mg, Ca y P. En cambio, disminuye el C. Los % atómicos de la zona 6 son de la dentina dental.

En el hueso, de la zona 2 a la 3 aumenta el Na, O y Ca. Pero disminuye el C y Mg. En la zona 4, próxima a un poro del hueso, vuelve aumentar el C y Mg.

También se ha realizado un estudio de la dureza Vickers con el microdurómetro, en las diferentes partes de la sección longitudinal del molar y del hueso perteneciente a la mandíbula. En la **Tabla N.2** se recogen los resultados promedio de la dureza Vickers obtenida en cada zona.

	Carga (g)	Carga (N)	HV(GPa)	HV(VHN)
Esmalte	50	0,49	2,460	250,980
Dentina	50	0,49	0,516	52,677
Hueso	200	1,96	0,278	28,344

Tabla N.2. Dureza en GPa y VHN (Número de dureza Vickers), del esmalte, dentina y del hueso unido al diente.

Se puede ver como en un mismo molar, las propiedades mecánicas del hueso del diente cambian bastante, siendo casi 5 veces más duro el esmalte que la dentina. Si se compara la dureza obtenida del esmalte con la obtenida por otros autores como se muestra en la **Figura N.6**, se puede ver que , al no medir las durezas muy próximas a la parte externa de la corona, se han obtenido los valores de la dureza de la parte media del esmalte. Se puede ver que los valores más altos de dureza son los de la zona más externa del esmalte, siendo mayores a 6 GPa [60]. Si esto se compara con el material estudiado en este proyecto (eutéctico de ZrO_2-CaO), con el que se han obtenido valores de dureza entre 6 y 7 GPa, se obtienen valores próximos a los de esta zona externa del esmalte, aunque mucho mayores que los valores de la dentina.

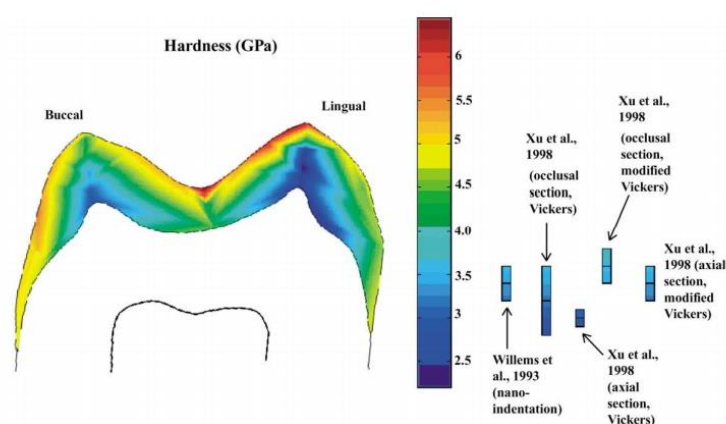


Figura N.6. Mapeado de la dureza GPa a lo largo del esmalte de un molar [60].

En cuanto a los valores obtenidos de microdureza Vickers , otros autores obtienen a lo largo del esmalte valores entre 274 a 332 VHN, que son ligeramente más duros que los obtenidos en el proyecto, pero teniendo en cuenta que es material biológico y que se ha medido en la zona media del esmalte, son resultados bastante parecidos. En cuanto a la dentina, los mismos autores han obtenido durezas de 51,5 VHN, un resultado bastante más parecido en este caso al que se ha obtenido en este proyecto [59].

En cuanto a la dureza obtenida en la muestra de hueso maxilar, se han obtenido las durezas más bajas, pero esto tiene lógica ya que esta zona de hueso está unida al cemento dental, el cual tiene una estructura similar a la del tejido óseo, pero tiene una dureza menor que la dentina.

Bibliografía

- [1] M. S. Block, "Dental Implants : The Last 100 Years," *J. Oral Maxillofac. Surg.*, vol. 76(1), pp. 11–26, 2018, doi: 10.1016/j.joms.2017.08.045.
- [2] R. Smeets *et al.*, "Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration," *Biomed Res Int*, vol. 2016, p. 16, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6285620>.
- [3] K. Sivaraman, A. Chopra, A. I. Narayan, and D. Balakrishnan, "Is zirconia a viable alternative to titanium for oral implant ? A critical review," *J. Prosthodont. Res.*, vol. 62, no. 2, pp. 121–133, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2017.07.003>.
- [4] E. Velasco-ortega, I. Ortiz-garc, and A. Jim, "Comparison between Sandblasted Acid-Etched and Oxidized Titanium Dental Implants : In Vivo Study," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 13, p. 3267, 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms20133267>.
- [5] G. Asensio, B. Vázquez-lasa, and L. Rojo, "Achievements in the Topographic Design of Commercial Titanium Dental Implants : Towards Anti-Peri-Implantitis Surfaces," *ournal Clin. Med.*, vol. 8, no. 11, p. 1982, 2019, doi: 10.3390/jcm8111982.
- [6] M. Kim, K. Park, K. Choi, S. Kim, and S. E. Kim, "Cell Adhesion and in Vivo Osseointegration of Sandblasted / Acid Etched / Anodized Dental Implants," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 10324–10336, 2015, doi: 10.3390/ijms160510324.
- [7] B. Ren and Y. Wan, "Biomaterials Morphologically modified surface with hierarchical micro- / nano-structures for enhanced bioactivity of titanium implants," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 18, pp. 12679–12691, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2554-3.
- [8] R. B. Osman, M. V Swain, P. Dentistry, S. D. Hospital, and S. Hills, "A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 3, pp. 932–958, 2015, doi: 10.3390/ma8030932.
- [9] M. V. Capilla, M. De Nuria, R. Olid, M. Victoria, O. Gaya, and C. R. Botella, "Cylindrical dental implants with hydroxyapatite- and titanium plasma spray-coated surfaces: 5-year results," *J. Oral Implantol.*, vol. 33, no. 2, pp. 59–68, 2007, doi: 10.1563/1548-1336(2007)33[59:CDIWhA]2.0.CO;2.
- [10] W. R. Lacefield, "Current status of ceramic coatings for dental implants," *Implant Dent.*, vol. 7, no. 4, pp. 315–322, 1998, doi: 10.1097/00008505-199807040-00010.
- [11] C. M. Van Der Valk, G. Meijer, R. A. J. Dalmeijer, K. De Groot, and P. Layrolle, "Osteointegration of Biomimetic Apatite Coating Applied onto Dense and Porous Metal Implants in Femurs of Goats," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 67, no. 1, pp. 655–665, 2003, doi: 10.1002/jbm.b.10057.
- [12] M. A. Sally, K. Tuomas, W. Andrea, Z. Cyril, and I. H. C. Jung, "Antimicrobial efficacy of copper-doped titanium surfaces for dental implants," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 30, no. 7, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1007/s10856-019-6286-y.
- [13] A. Sharma, J. N. Waddell, K. C. Li, L. A. Sharma, D. J. Prior, and W. J. Duncan, "Is titanium – zirconium alloy a better alternative to pure titanium for oral implant ? Composition , mechanical properties , and microstructure analysis," *Saudi Dent. J.*, pp. 4–11, 2020, doi: 10.1016/j.sdentj.2020.08.009.
- [14] E. Valentine-thon, H. Diagnostics, and S. Amboy, "Hypersensitivity to titanium : Clinical and laboratory evidence," *Neuroendocrinol. Lett.*, vol. 27, no. 1, pp. 31–35, 2020.

- [15] H. Egusa, N. Ko, T. Shimazu, and H. Yatani, "Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants : A clinical report," *J. Prosthet. Dent.*, vol. 100, no. 5, pp. 344–347, 2008, doi: 10.1016/S0022-3913(08)60233-4.
- [16] A. Sicilia and I. Arregui, "Titanium allergy in dental implant patients : a clinical study on 1500 consecutive patients," *Clin Oral Implant. Res.*, vol. 19, no. 8, pp. 823–835, 2008, doi: 10.1111/j.1600-0501.2008.01544.x.
- [17] R. Depprich *et al.*, "Osseointegration of zirconia implants compared with titanium: an in vivo study," *Head Face Med.*, vol. 4, no. 1, p. 30, 2008, doi: 10.1186/1746-160X-4-30.
- [18] A. Scarano, F. Di Carlo, and A. Piattelli, "Bone response to zirconia ceramic implants: an experimental study in rabbits," *J. Oral Implantol.*, vol. 29, no. 1, pp. 8–12, 2003, doi: 10.1563/1548-1336(2003)029<0008:BRTZCI>2.3.CO;2.
- [19] V. Lughì and V. Sergo, "Low temperature degradation -aging- of zirconia : A critical review of the relevant aspects in dentistry," *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 807–820, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.04.006.
- [20] I. Denry and J. R. Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 299–307, 2007, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.007.
- [21] M. Ba, F. Butz, and R. J. Kohal, "Behavior of CAL72 osteoblast-like cells cultured on zirconia ceramics with different surface topographies," *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 53–59, 2007, doi: 10.1111/j.1600-0501.2006.01292.x.
- [22] T. Hefti and C. Wolf-brandstetter, "Response of osteoblast-like SAOS-2 cells to zirconia ceramics with different surface topographies," *Clin Oral Implant. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 174–181, 2010, doi: 10.1111/j.1600-0501.2009.01797.x.
- [23] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 8, pp. 2150–2154, 1999, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x>.
- [24] H. Tsubakino, R. Nozato, and M. Hamarnoto, "Effect of Alumina Addition on the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia-3 mol% Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 2, pp. 440–443, 1991, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06905.x>.
- [25] F. Zhang *et al.*, "Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2 – 3 mol % yttria-stabilized TZP for dental restorations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 741–750, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.018.
- [26] G. Schierano *et al.*, "An Alumina Toughened Zirconia Composite for Dental Implant Application : In Vivo Animal Results," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015, doi: <https://doi.org/10.1155/2015/157360>.
- [27] R. J. Kohal, M. Bächle, A. Renz, and F. Butz, "Evaluation of alumina toughened zirconia implants with a sintered , moderately rough surface : An experiment in the rat," *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 65–72, 2015, doi: 10.1016/j.dental.2015.10.008.
- [28] V. M. Orera *et al.*, "Oxide eutectics: Role of interfaces in the material properties," *Acta Phys. Slovaca*, vol. 50, no. 5, pp. 549–557, 2000.
- [29] J. Peña Torre, V. Orera, R. Merino, and G. Fuente, "Materiales eutécticos de óxidos de circonio conformados por solidificación direccional con láser," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 36, no. 2–3, pp. 336–340, 1997.

- [30] V. M. Peña, J.I., Merino, R.I., de la Fuente, G.F. and Orera, "Aligned ZrO₂(c)-CaZrO₃ eutectics grown by the laser floating zone method: Electrical and optical properties," *Adv. Mater.*, no. 8, pp. 909–912, 1996, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.19960081108>.
- [31] J. Szczerba and Z. Pedzich, "Microstructure evolution of spinel-calcium zirconate materials," *11th Int. Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. 2009*, vol. 2, pp. 848–855, 2009.
- [32] R. I. Merino, J. I. Peña, V. M. Orera, and G. F. De La Fuente, "Conductivity anisotropy in directionally solidified CaZrO₃-CaSZ and MgO-MgSZ eutectics," *Solid State Ionics*, vol. 100, no. 3–4, pp. 313–318, 1997, doi: 10.1016/s0167-2738(97)00347-0.
- [33] V. M. Orera, J. I. Peña, R. I. Merino, J. A. Lázaro, J. A. Vallés, and M. A. Rebolledo, "Prospects of new planar optical waveguides based on eutectic microcomposites of insulating crystals: The ZrO₂(c)-CaZrO₃ erbium doped system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 19, pp. 2746–2748, 1997, doi: 10.1063/1.120200.
- [34] P. N. De Aza, F. Guitián, and S. De Aza, "Bioeutectic: A new ceramic material for human bone replacement," *Biomaterials*, vol. 18, no. 19, pp. 1285–1291, 1997, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00063-X.
- [35] A. Tejeda and C. Pi, "Cerámicas bioeutécticas W-TCP," *Rev. Mex. Física*, vol. 50, no. 2, pp. 187–192, 2004.
- [36] P. N. De Aza, F. Guitián, and S. De Aza, "A new bioactive material which transforms in situ into hydroxyapatite," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 2541–2549, 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)80038-4.
- [37] M. Magallanes-Perdomo *et al.*, "Devitrification studies of wollastonite-tricalcium phosphate eutectic glass," *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 8, pp. 3057–3066, 2009, doi: 10.1016/j.actbio.2009.04.026.
- [38] I. V. García-Amaya *et al.*, "Estudio espectroscópico y morfología de vidrios de vanadato y wollastonita-2m," *Superf. y Vacío*, vol. 27, no. 4, pp. 116–122, 2014.
- [39] P. B. Roger Famery, Nathalie Richard, "Preparation of α - and β -tricalcium phosphate ceramics, with and without magnesium addition," *Ceram. Int.*, vol. 20, no. 5, pp. 327–336, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90050-7).
- [40] A. Fadli, I. Sopyan, and S. Ramesh, "Porous alumina from protein foaming-consolidation method containing hydrothermal derived hydroxyapatite powder," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 117–119, pp. 782–785, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.117-119.782.
- [41] M. C. M. Perdomo, "Eutéctica dentro del sistema Wllastonita-Fosfato Tricácico," Tesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [42] J. LLorca and V. M. Orera, "Directionally solidified eutectic ceramic oxides," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 711–809, 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.10.002.
- [43] J. D. Hunt and K. A. Jackson, "Binary Eutectic Solidification," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 236, no. 6, pp. 843–852, 1966.
- [44] W. J. Minford, R. C. Bradt, and V. S. Stubican, "Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 3–4, pp. 154–154, 1979, doi: 10.1111/j.1151-2916.1979.tb19043.x.

- [45] X. S. Zhao, S. L. Shang, Z. K. Liu, and J. Y. Shen, "Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂ from first-principles calculations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, no. 1, pp. 13–17, 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.016.
- [46] A. P. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Young's modulus and hardness of multiphase CaZrO₃-MgO ceramics by micro and nanoindentation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 2194–2201, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.007.
- [47] J. Cano, J. Campo, B. Palacios, and A. Bascones, "Mecanobiología de los huesos maxilares. I. Conceptos generales," *Av. Odontoestomatol.*, vol. 23, no. 6, pp. 347–358, 2007, doi: 10.4321/s0213-12852007000600002.
- [48] M. M. Méndez, "Desarrollo de la porosidad en hidroxiapatita y en recubrimientos cerámicos para uso ortopédico," Tesis, Instituto politécnico Nacional de México, 2006.
- [49] L. Grima, M. Díaz-Pérez, J. Gil, D. Sola, and J. I. Peña, "Generation of a porous scaffold with a starting composition in the CaO-SiO₂-MgO-P₂O₅ system in a simulated physiological environment," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.3390/app10010312.
- [50] M. Díaz-Pérez, L. Grima, B. M. Moshtaghioun, and J. I. Peña, "CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-based multiphase bio-ceramics fabricated by directional solidification: Microstructure features and in vitro bioactivity studies," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 12, pp. 17041–17048, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.011.
- [51] D. Sola and J. I. Peña, "Laser machining of Al₂O₃-ZrO₂ (3%Y₂O₃) eutectic composite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 4, pp. 807–814, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.007.
- [52] M. D. Pérez, "Preparación y caracterización microestructural, mecánica y de bioactividad de un material cerámico dentro del sistema CaSiO₃-CaMg(SiO₃)₂-Ca₃(PO₄)₂," Trabajo fin de máster, Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza, 2019.
- [53] D. C. Buj, "Fabricación mediante fusión zonal con láser, caracterización microestructural, mecánica, térmica y óptica y estudio de bioactividad del compuesto (Ca_xMg_(1-x))₃Al₂Si₃O₁₂," Proyecto de fin de carrera, Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza, 2014.
- [54] J. A. C. Abian, M. A. Laguna-Bercero, and A. Larrea Arbaizar, "Aplicación del mecanizado láser para la mejora del rendimiento de pilas de combustible de óxido sólido," Tesis, Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza, 2018.
- [55] J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea, and V. M. Orera, "Characterization of laser-processed thin ceramic membranes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13939–13948, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.112.
- [56] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, and T. Yamamuro, "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 721–734, 1990, doi: 10.1002/jbm.820240607.
- [57] M. C. M. Capapé, "Solidificación direccional por zona flotante con láser y caracterización de barras eutécticas del Sistema Al₂O₃-Er₂O₃-ZrO₂," Proyecto fin de carrera, Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza, 2010.

- [58] K. Niihara, "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 2(5), pp. 221–223, 1983, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00725625>.
- [59] M. del P. Gutiérrez-Salazar and J. Reyes-Gasga, "Microhardness and chemical composition of human tooth," *Mater. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 367–373, 2003, doi: 10.1590/s1516-14392003000300011.
- [60] J. L. Cuy, A. B. Mann, K. J. Livi, M. F. Teaford, and T. P. Weihs, "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel," *Arch. Oral Biol.*, vol. 47, no. 4, pp. 281–291, 2002, doi: 10.1016/S0003-9969(02)00006-7.

Lista de figuras

<i>Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema ZrO_2-CaO [31].</i>	5
<i>Figura 2.2. Diagrama de fases del sistema W-TCP [35].</i>	7
<i>Figura 2.3. Representación esquemática de la cerámica W-TCP después de estar en contacto con SFB [34].</i>	7
Figura 4.1. Materiales utilizados en el proyecto	9
Figura 4.2. Esquema del procedimiento fabricación de los precursores de ZrO_2 -CaO.	10
Figura 4.3. Rampa térmica para eliminar humedad de los polvos.	10
Figura 4.4. Mortero de ágata dónde se mezclan los polvos.	11
Figura 4.5. Prensa isostática hidráulica utilizada.	11
Figura 4.6. Precursores compactados.	11
Figura 4.7. Proceso de sinterizado del eutéctico ZrO_2 -CaO.	12
Figura 4.8. Cilindro cerámico ZrO_2 -CaO	12
Figura 4.9. Posicionamiento del material en la cámara de crecimiento y parámetros controlables en el crecimiento.	12
Figura 4.10. Disposición del equipo en el mecanizado superficial de los precursores.	14
Figura 4.11. Esquema fabricación pastillas cerámicas.	15
<i>Figura 4.12. Secado de los polvos con PVA.</i>	15
Figura 4.13. Prensa uniaxial.	16
Figura 4.14. Pastillas cerámicas después del sinterizado.	16
Figura 4.15. Horno para precalentamiento de las muestras.	17
Figura 4.16. Tratamiento térmico de recristalización para W-TCP [41].	18
<i>Figura 4.17. Esquema de los procedimientos a realizar para obtener el cilindro cerámico con su recubrimiento.</i>	19
Figura 4.18. Plataforma donde se colocan las muestras que van a ser sumergidas en el recubrimiento preparado.	20
<i>Figura 4.19. Proceso de sinterizado después de recubrimiento</i>	21
<i>Figura 5.1. Imágenes SEM de las secciones transversales de la muestra crecida a dos velocidades.</i>	23
<i>Figura 5.2. Imágenes SEM de las secciones longitudinales de la muestra crecida a dos velocidades.</i>	24
<i>Figura 5.3. Sección longitudinal de la muestra de 100 mm/h y 50 rpm.</i>	24
<i>Figura 5.4. Imagen SEM con análisis de zonas a estudiar de la sección transversal de la muestra crecida a 50 mm/h.</i>	25
<i>Figura 5.5. Imagen SEM con análisis de zonas a estudiar de la sección transversal de la muestra crecida a 100 mm/h.</i>	25
<i>Figura 5.6. Muestra crecida a 300 mm/h y 50 rpm con 3 estiramientos previos para conseguir una muestra esbelta.</i>	26
Figura 5.7. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_3.	26
Figura 5.8. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_4.	26
<i>Figura 5.9. Comparación microestructura MF_1 y MF_3.</i>	27
Figura 5.10. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_1.	27
Figura 5.11. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra MF_2.	28
<i>Figura 5.12. Forma de medir el espaciado entre fases.</i>	28
<i>Figura 5.13. Gráfica de λ (μm) frente a $R^{(-1/2)}$ ($\mu m/s^{(-1/2)}$).</i>	29
<i>Figura 5.14. Variación del espaciado interlaminar de varios óxidos eutécticos solidificados direccionalmente [44].</i>	30

<i>Figura 5.15. imagen de la huella del indentador y las mediciones necesarias para obtener la dureza.</i>	31
<i>Figura 5.16. Imagen de la huella del indentador y las grietas con las mediciones necesarias para obtener la tenacidad.</i>	32
<i>Figura 5.17. Imágenes 3D de la topografía superficial de las pastillas sinterizadas de HA y TCP.</i>	33
<i>Figura 5.18. Imágenes 3D de la superficie de las pastillas tratadas de W y W-TCP.</i>	34
<i>Figura 5.19. Muestras de W-TCP con diferentes tratamientos superficiales después de inmersión en SFA.</i>	35
<i>Figura 5.20. Imagen SEM de la muestra W-TCP_1 con zonas seleccionadas para el análisis químico.</i>	36
<i>Figura 5.21. Imagen SEM de la muestra W-TCP_4 con zonas seleccionadas para el análisis químico.</i>	36
<i>Figura 5.22. Imágenes SEM de las muestras W-TCP_2,3,5,6.</i>	38
<i>Figura 5.23. Imágenes SEM de las muestras W-TCP_2,3,5,6.</i>	39
<i>Figura 5.24. Muestra antes de mecanizar, izquierda. Muestra después de mecanizar, derecha.</i>	40
<i>Figura 5.25. Imagen de la superficie 3D y perfil de rugosidades de la muestra sin mecanizar.</i>	40
<i>Figura 5.26. Imagen de la superficie 3D y perfil de rugosidades de la muestra mecanizada.</i>	40
<i>Figura 5.27. Apariencia de las muestras recubiertas en los diferentes procedimientos.</i>	41
<i>Figura 5.28. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3.</i>	42
<i>Figura 5.29. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 3.</i>	42
<i>Figura 5.30. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 4.</i>	43
<i>Figura 5.31. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra recubierta 4.</i>	44
<i>Figura 5.32. Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3 después de SFA.</i>	45
<i>Figura 5.33. Imagen SEM de la sección longitudinal de la 4 después de SFA.</i>	46
<i>Figura 5.34. Imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra solamente crecida por LFZ sin mecanizado ni recubrimiento después de SFA.</i>	46
<i>Figura B.1. Cilindro metálico donde se introduce el recipiente de goma con los polvos cerámicos.</i>	50
<i>Figura B.2. Vasija de plástico en la que se mete el cilindro metálico y que va en el interior de la cámara de la prensa hidráulica.</i>	51
<i>Figura B.3. Prensa isostática de aceite.</i>	51
<i>Figura B.4. Agarre de los globos rellenos de polvos cerámicos a los cilindros metálicos.</i>	52
<i>Figura B.5. Molde de la prensa uniaxial. A) Foto. B) Esquema del posicionamiento de las piezas.</i>	52
<i>Figura C.1. Equipo utilizado en el crecimiento por solidificación direccional por LFZ.</i>	53
<i>Figura C.2. Interior de la cámara de crecimiento.</i>	54
<i>Figura C.3. Focalización del haz del láser y movimientos empelados en el crecimiento de las muestras.</i>	54
<i>Figura D.1. Cortadora Accutom-50.</i>	56
<i>Figura E.1. Equipo utilizado en el mecanizado láser.</i>	57
<i>Figura E.2. Dimensiones de la geometría empleada en área de dibujo.</i>	58
<i>Figura F.1. Equipo utilizado en el tratamiento de fusión superficial.</i>	60
<i>Figura F.2. Geometría para el tratamiento láser de pastillas.</i>	61
<i>Figura H.1. Torno rotatorio en el que se dejan reposar las disoluciones.</i>	63
<i>Figura J.1. Máquina Universal de Ensayos Instron 5565 utilizada en los ensayos de flexión por tres puntos.</i>	65

Figura J.2. Disposición de la muestra en la flexión por 3 puntos y solicitaciones a las que está sometida [57].	65
Figura K.1. Diagonales y grietas medidas en las indentaciones.....	67
<i>Figura K.2. Medidas en la huella para obtener la tenacidad [57].</i>	<i>68</i>
Figura L.1. Microscopio confocal y equipo utilizado en la medida de la rugosidad.....	72
Figura M.1. Placa en la que se realizan los cultivos.	73
Figura N.1. Componentes del diente.	74
Figura N.2. Imágenes SEM del esmalte dental (izquierda) y de la dentina (derecha).	74
Figura N.3. Muestras de dientes analizadas	75
Figura N.4. Imagen SEM de la sección longitudinal del molar y análisis químico desde el esmalte hasta la dentina.	75
Figura N.5. Imagen SEM de la sección transversal del canino y la porción de hueso unido a él.76	
Figura N.6. Mapeado de la dureza GPa a lo largo del esmalte de un molar [60].	77

Lista de tablas

Tabla 4.1. Cantidad en % en peso del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.	10
Tabla 4.2. Cantidad en g del eutéctico ZrO_2 y CaCO_3 .	10
Tabla 4.3. Parámetros de tratamiento LFZ precursor crecido a dos velocidades.	13
Tabla 4.4. Parámetros de los diferentes tratamientos LFZ para crecer una muestra destinada a ensayos de flexión.	13
Tabla 4.5. Parámetros empleados en el mecanizado superficial.	14
Tabla 4.6. Características del mecanizado de las muestras.	14
Tabla 4.7. Temperaturas de fusión de las cerámicas W-TCP, W, TCP y HA.	16
Tabla 4.8. Parámetros en el tratamiento láser de pastillas para fusión superficial.	17
Tabla 4.9. Parámetros en el mecanizado láser de pastillas W-TCP.	18
Tabla 4.10. Porcentaje % en peso del eutéctico W-TCP.	19
Tabla 4.11. Cantidades de cada elemento en g para la realización de la suspensión.	19
Tabla 4.12. Parámetros del crecimiento por LFZ de cilindros recubiertos.	21
Tabla 5.1. % Atómicos teóricos del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ y de las fases CaZrO_3 y $\text{ZrO}_2(\text{c})$.	23
Tabla 5.2. Análisis químico de las zonas de la sección transversal marcadas de la muestra crecida a 50 mm/h.	25
Tabla 5.3. Análisis químico de las zonas de la sección transversal marcadas de la muestra crecida a 100 mm/h.	25
Tabla 5.4. Resistencia a flexión (MPa) de cada muestra ensayada a flexión por tres puntos.	26
Tabla 5.5. Distancia entre interfases medias (λ) en μm para cada muestra.	29
Tabla 5.6. Dureza Vickers (MPa) para todas las muestras estudiadas.	31
Tabla 5.7. Tenacidad de fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) para todas las muestras estudiadas.	32
Tabla 5.8. R_a (μm) de las pastillas sinterizadas de HA y TCP.	33
Tabla 5.9. R_a medias de los tratamientos de las pastillas de W y W-TCP.	33
Tabla 5.10. % Atómicos teóricos de HA y relación Ca/P.	35
Tabla 5.11. % Atómicos teóricos de W-TCP, W y TCP.	35
Tabla 5.12. Relaciones de Ca/P, P/Si y Ca/Si del compuesto W-TCP y de los elementos W y TCP.	35
Tabla 5.13. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_1.	36
Tabla 5.14. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_4.	37
Tabla 5.15. Análisis químico de las zonas seleccionadas en la imagen SEM de la muestra W-TCP_6.	38
Tabla 5.16. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3.	42
Tabla 5.17. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 3.	43
Tabla 5.18. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 4.	43
Tabla 5.19. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la 4.	44
Tabla 5.20. Análisis químico de la imagen SEM de la sección transversal de la muestra 3 después de SFA.	45
Tabla 5.21. Análisis químico de la imagen SEM de la sección longitudinal de la muestra 4 después de SFA.	46
Tabla B.1. Cantidad de material en cada fabricación de pastilla (g/pastilla).	52
Tabla E.1. Condiciones del mecanizado utilizadas [55].	59
Tabla E.2. Rendimientos (mg/min) de los mecanizados fuera y dentro de foco.	59
Tabla G.1. Cantidad (g) de los componentes para la preparación de 500 ml de SFA.	62

Tabla J.1. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_1.....	66
Tabla J.2. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_2.....	66
Tabla J.3. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_3.....	66
Tabla J.4. Resultados de la resistencia a flexión (MPa) de la muestra MF_4.....	66
Tabla K.1. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m ^{1/2}) de la muestra MC_1.	69
Tabla K.2. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m ^{1/2}) de la muestra MC_2.	69
Tabla K.3. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m ^{1/2}) de la muestra MF_1.	70
Tabla K.4. Resultados de dureza (MPa) de la muestra MF_2.	70
Tabla K.5. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m ^{1/2}) de la muestra MF_3.	70
Tabla K.6. Resultados de dureza (MPa) y tenacidad (MPa *m ^{1/2}) e la muestra MF_4.....	71
Tabla N.1. Análisis químico la sección transversal del canino y la porción de hueso unido a él.	76
Tabla N.2. Dureza en GPa y VHN (Número de dureza Vickers), del esmalte, dentina y del hueso unido al diente.	77